

Über die
Absorption organischer Farbstoffe im Ultraviolett.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Jena

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Paul Krüss

aus Hamburg.



Mit 5 Tafeln.

Leipzig
Wilhelm Engelmann
1905

Genehmigt von der philosophischen Fakultät der Universität Jena auf Antrag des Herrn Professor Dr. **Straubel.**

Jena, den 29. Oktober 1904.

Professor D. Dr. **Eucken,**
z. Z. Dekan.

Sonder-Abdruck aus:
Zeitschrift für physikalische Chemie. LI. Band, Heft 3.

Meinem Vater

gewidmet.



Die Zahl der bekannten organischen Farbstoffe ist mit der Zeit ausserordentlich angewachsen, dem zufolge sind auch die Absorptionsuntersuchungen sehr zahlreich, da sich in ihnen ein Mittel zur Ausbildung und Weiterführung der verschiedensten Theorien fand. Sie wurden zunächst vom rein spektralanalytischen Standpunkt aus unternommen; ihre Resultate ermöglichten die Begründung einer Absorptionsanalyse der Farbstoffe. Daneben steht aber die Absorption gefärbter Lösungen in enger Beziehung zur Dissociationstheorie. Die Gesetzmässigkeiten der Absorptionsspektra bestätigten und förderten die von Arrhenius aufgestellten Lehren. Die Lichtabsorption der Farbstoffe bildet endlich die Grundlage der Untersuchungen über das Sensibilisierungsvermögen der Farbstoffe und ihre Brauchbarkeit als Lichtfilter. Hierbei ergab sich vor allem die Notwendigkeit, die Absorption möglichst weit in das Ultraviolett zu verfolgen. Vorliegende Arbeit wurde zu dem Zweck unternommen, einen Beitrag zur Kenntnis der ultravioletten Absorptionsspektra organischer Farbstoffe zu liefern. Zur Untersuchung gelangten eine Anzahl im Handel vorkommender Triphenylmethanderivate, ferner eine Reihe systematisch gebauter Azofarbstoffe, die selbst dargestellt wurden.

Literaturübersicht.

Die spektralanalytischen Absorptionsuntersuchungen organischer Farbstoffe enthalten mit wenigen Ausnahmen nur Angaben über ihre Durchlässigkeit für sichtbare Strahlen. Diese Beschränkung auf das sichtbare Spektrum erklärt sich einerseits aus der Tatsache, dass die Beobachtungsmethoden im Ultraviolett viel umständlicher und zeitraubender sind. Dann aber ist gerade für diese Untersuchungen die Beobachtung der sichtbaren Absorptionsspektra am vorteilhaftesten, da die Grösse der Verschiebung der Absorptionsstreifen im Ultraviolett am

kleinsten, im Rot am grössten ist. Es werden also kleine Unterschiede in der molekularen Konstitution, die im Ultraviolett keine Änderung der Absorption mehr erkennen lassen, im sichtbaren Spektrum vielleicht noch eine messbare Verschiebung der Absorptionsbanden bewirken.

Die Absorptionsspektralanalyse verfolgte nun vor allem den Zweck, einen gesetzmässigen Zusammenhang zwischen der Lichtabsorption und der molekularen Konstitution der Farbstoffe zu finden. Die Arbeiten von Hartley, H. W. Vogel, E. Vogel, G. Krüss, Grebe, Landauer haben das Bestehen einer solchen Beziehung bestätigt. Man fand, dass die Substitution der verschiedenen Atomgruppen durch andere ihrer Zahl und Stellung nach die Verschiebung der Absorptionsstreifen der Farbstoffe durchaus gesetzmässig beeinflusst. Die rein chemischen Methoden zum Nachweis organischer Farbstoffe waren bei dem oft recht komplizierten Bau derselben in vielen Fällen unzulänglich. Erst in der Erkenntnis der Gesetzmässigkeit der Absorptionsspektra fand sich ein Mittel der sichern und einwandfreien Unterscheidung.

Eine Anwendung dieser Methode findet sich zuerst bei Vogel[1]) in seiner praktischen Spektralanalyse irdischer Stoffe. In neuer Zeit bestimmte Formánek[2]) die Absorption sichtbarer Strahlen für eine grosse Anzahl technischer organischer Farbstoffe. Die systematisch zusammengestellten Tabellen enthalten die Absorptionsmaxima der Farbstoffe gelöst in Wasser, Äthyl- und Amylalkohol, sowie die Änderung der Farbe und die Verschiebung der Streifen beim Zusatz von Salpetersäure, Ammoniak und Kalilauge. Über Konzentration und Schichtendicke der untersuchten Lösungen werden keine Angaben gemacht. Man muss also annehmen, dass bei den Absorptionskurven die Intensität der Absorption auf Schätzung beruht. Es zeigte sich durchweg, dass sobald das Chromophor und die salzbildende Gruppe der Farbstoffe gleich war, auch der ganze Absorptionscharakter erhalten blieb. Wird der Wasserstoff der salzbildenden Gruppe durch andere Atomgruppen ersetzt, so tritt in der Regel nur eine Verschiebung der Absorptionsstreifen ein, der Charakter der Absorption solcher Körper ist identisch. Man kann also danach an der Hand geeigneter Absorptionstabellen spektroskopisch sofort erkennen, ob z. B. ein Triphenylmethan-, ein Pyronin- oder ein Azofarbstoff vorliegt.

In weitern Arbeiten über die Beziehungen zwischen molekularer Konstitution und Absorptionsspektrum untersuchte Formánek[3]) ein-

[1]) Praktische Spektralanalyse irdischer Stoffe 1877.

[2]) Spektralanalytischer Nachweis künstlicher organischer Farbstoffe. Berlin 1900.

[3]) Zeitschr. für Farben- und Textilchemie 1903, Heft 24.

gehend die Rosanilinfarbstoffe. Er fand charakteristische Unterschiede zwischen den Absorptionsspektren der Diamidoderivate und der Triamidoderivate des Triphenylmethans. Während nämlich die Wasserlösungen der von Diamidotriphenylmethan abgeleiteten Farbstoffe im sichtbaren Spektrum einen Doppelstreif mit rechtsseitigem Schatten, oder konzentrierter, einen symmetrischen Streif aufweisen, zeigen die analogen Lösungen der Triamidoderivate stets einen Doppelstreif und einen einfachen Streif, oder konzentrierter, einen Hauptstreif und einen Nebenstreif. Auf Grund dieser Tatsachen konnte er feststellen, dass z. B. Eriocyanin und Echtsäureviolett 10 B nicht, wie Schultz angab, Triamidoderivate, sondern tatsächlich Diamidoderivate des Triphenylmethans sind. Ferner fand er, dass die Schützesche Regel[1]), nach der die Absorptionsstreifen proportional dem wachsenden Molekulargewicht nach Rot verschoben werden, durchaus keine allgemeine Gültigkeit hat, sondern nur in ganz bestimmten Fällen anwendbar ist. Als Beispiele sind angeführt: Guineagrün, Molekulargewicht 730, und Brillantgrün, Molekulargewicht 482, von denen Guineagrün weiter nach Blau absorbiert (Maximum bei $\lambda = 621\,\mu\mu$) als Brillantgrün (Maximum bei $\lambda = 623\,\mu\mu$). Dieselbe Abweichung zeigen Tetramethyldibenzylpararosanilinchlorid und Tetramethylphenylpararosanilinchlorid, ferner Tetramethylpararosanilinchlorid und Tetramethyldiamidodiphenylcarbinolchlorid.

Grebe[2]) benutzte die Schwefelsäurelösungen von über 100 Azofarbstoffen zu spektralanalytischen Untersuchungen. In den Kombinationen der Diazosalze der aromatischen Amine mit den verschiedenen Phenolen und Aminen fand er ein Material, das sich durch systematisch fortschreitende Konstitutionsdifferenzen auszeichnete. Vor ihm hatten schon Landauer[3]) und H. W. Vogel[4]) Azofarbstoffe untersucht. Landauer war es nicht gelungen, an den Absorptionsstreifen der Chrysoidine Gesetzmässigkeiten festzustellen, da die sehr breiten und verschwommenen Streifen der Wasser- und Alkohollösungen dieser Farbstoffe genaue Messungen nicht zuliessen. Vogel erzielte bessere Resultate mit Lösungen in konzentrierter Schwefelsäure. Dieselben zeigten weit intensivere und schärfer begrenzte Absorptionsstreifen, an deren Verschiebung er den Einfluss der Methylgruppe und der verschiedenen Sulfogruppen beim Eintritt in die Ortho- oder Parastellung genau messen konnte. Diese Untersuchungen, wie auch die Arbeit von Grebe, deren

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **9**, 109 (1892).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **10**, 673 (1893).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **14**, 391 (1881).
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **20**, 715 (1887).

Resultate mit den Vogels übereinstimmen und diese weiter ausführen, beschränken sich auf das sichtbare Spektrum. Grebe gibt allerdings an, dass er einige violettabsorbierende Körper mit dem Spektrographen untersucht hat, und auch Absorption im Ultraviolett konstatieren konnte, jedoch fehlen nähere Angaben hierüber. Auch sind keine Messungen der Intensität der Absorption ausgeführt, da es dem Verfasser in erster Linie auf die Bestimmung der Lage der Absorptionsmaxima ankam. Die beigefügten Intensitätskurven beruhen daher auch wohl nur auf ungefährer Schätzung.

Die ersten Untersuchungen über die Durchlässigkeit organischer Körper für ultraviolette Strahlen wurden von Soret[1]) und bald darauf von Hartley und Huntington[2]) ausgeführt. Während Soret infolge der fluoreszenzerregenden Eigenschaft der ultravioletten Strahlen mittels eines fluoreszierenden Okulars dieselben sichtbar machen und somit auch ihre Absorption bestimmen konnte, benutzten Hartley und Huntington ihre chemische Wirkung auf die photographische Platte. Als Lichtquelle diente dabei zunächst der zwischen Kadmiumelektroden übergehende Induktionsfunken. Die bekannten Wellenlängen der einzelnen charakteristischen Kadmiumlinien dienten direkt als Mass des von einer bestimmten Konzentration und Schichtendicke des betreffenden Körpers durchgelassenen Lichtes. Zur Untersuchung gelangten zunächst farblose organische Körper, Alkohole, Fettsäuren und ihre Salze, Amine, Salze der Äther, ferner aromatische Kohlenwasserstoffe, Benzolderivate und Körper unvollkommen bekannter Konstitution wie die Alkaloide. Die einfachen organischen Verbindungen, deren Moleküle nur offene Kohlenstoffringe enthielten, zeigten durchweg einen einfachen Abfall der Lichtdurchlässigkeit im Ultraviolett. Bei den organischen Körpern dagegen, deren Konstitution komplizierter war, ausnahmslos bei allen denen, die den Benzolkern enthielten, traten bei geeigneter Konzentration im Ultraviolett Absorptionsbanden auf. Es lag nun die Annahme nahe, dass die Erscheinung von Absorptionsbanden im Ultraviolett durch den geschlossenen Kohlenstoffring bedingt sei. Jedoch fanden Hartley und Dobbie[3]), dass Verbindungen, in deren Kohlenstoffring die Atome Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel eingeschoben waren, wie z. B. bei den Verbindungen des Pyridins und des Pyrrols, keine Absorptionsbanden, sondern nur starke Absorption im Ultraviolett besitzen.

---

[1]) Arch. sc. phys. **51,** (2) 322 (1878); **9,** (3) 429. u. 513 (1882); **18,** (3) 317 (1887).

[2]) Proc. Roy. Soc. **29,** (2) 290 (1879). — Phil. Trans. **170,** (1) 251 (1879). — Hartley, Proc. Roy. Soc. **38,** (1) 191 (1885). — Chem. News **51,** 235 (1885).

[3]) Journ. Chem. Soc. **73,** 598 (1898).

Witt[1]) nannte die Körper, die im Ultraviolett auswählend absorbieren, also die unsichtbar gefärbten Körper, Chromogene, und die Atomgruppen, durch deren Hinzutritt ein gefärbter Körper entsteht, Chromophore. So ist Benzol ein Chromogen, denn es besitzt im Ultraviolett Absorptionsbanden. Werden nun zwei Benzolmoleküle durch zwei Stickstoffatome doppelt gebunden, so entsteht eine sichtbar gefärbte Verbindung, das Azobenzol. Bei diesem ist die Azogruppe $-N{=}N-$ das Chromophor. Das Benzol ist eine gefärbte Substanz, jedoch ist unser Auge nicht imstande, seine Molekularschwingungen wahrzunehmen. Erst nachdem durch Einführung des Chromophors $-N{=}N-$ die Schwingungen in dem Grade verlangsamt sind, dass die Absorptionsbanden aus dem Ultraviolett in das sichtbare Spektrum eintreten, empfinden wir die Farbe des Körpers. Gleichzeitig mit der Verminderung der Schwingungszahl erfolgt in der Regel eine Vergrösserung der Amplitude der Molekularschwingung, d. h. die Transparenz nimmt ab. Benzol ist z. B. im Ultraviolett viel durchsichtiger als Azobenzol. Witt zeigte ferner, dass die Substitution einer Atomgruppe einen um so grössern Einfluss auf die Änderung der Farbe hat, je näher die neueingeführte Gruppe dem Chromophor räumlich gelegen ist. Durch spektroskopische Untersuchung konnte er für eine Anzahl Farbstoffe nachweisen, dass die durch ihre Strukturformeln gegebene Entfernung der Atome tatsächlich richtig war.

Diese Untersuchungen wurden dann von Hartley[2]) weitergeführt. Er bestimmte die Molekularschwingungen einer Anzahl nahe verwandter und ähnlich gefärbter Körper aus der Reihe der aromatischen Kohlenwasserstoffe, und zwar im sichtbaren Teil des Spektrums mit dem Spektroskop, im unsichtbaren spektrographisch. Die angeführte Arbeit enthält die Zeichnungen der Schwingungskurven einer Anzahl Triphenylmethan- und Benzolderivate, sowie eine tabellarische Darstellung ihrer Durchlässigkeitszahlen. Beim Vergleich der Absorption des Triphenylmethans mit der des Benzols zeigte sich bei ersterm, wo drei Benzolkerne durch ein Kohlenstoffatom gebunden sind, dass neben einer beträchtlichen Verminderung der Schwingungszahl der absorbierten Strahlen die Amplitude der Molekularschwingungen ganz bedeutend wuchs. Eine Lösung des Triphenylmethans zeigte bei gleicher Schichtdicke die gleiche Durchlässigkeit im Ultraviolett wie eine Benzollösung von siebzehnmal grösserer molekularer Konzentration. $^1/_{125}$ Benzolmolekül und $^1/_{2125}$ Tri-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 9, 552 (1876).

[2]) Journ. Chem. Soc. 62, 152 (1887).

phenylmethanmolekül liessen die ultravioletten Strahlen nahezu gleichweit durch.

Hartley[1]) setzte diese Untersuchungen teils allein, teils mit Japp, Dobbie und Lauder[2]) zusammen fort. In mehrern Arbeiten sind die Molekularschwingungskurven einer grossen Zahl organischer Verbindungen angegeben. Ein ähnliches Thema behandeln die Arbeiten von Spring[3]), Drossbach[4]) und Pauer[5]). Interessante Resultate ergaben neuerdings von Magini[6]) angestellte Untersuchungen. Derselbe stellte die Hypothese auf, dass vor allem durch doppelte chemische Bindung die Transparenz organischer Körper für ultraviolette Strahlen geschwächt wird. Es fand durchweg, dass Körper, deren Kohlenstoffatome teils chemisch doppelt gebunden waren, ausserordentlich viel stärker im Ultraviolett absorbieren, als ganz ähnlich gebaute Körper mit einfacher Bindung der Kohlenstoffatome. Es zeigte unter anderm eine Lösung von Maleïnsäure, bei der zwei Kohlenstoffatome doppelt gebunden sind, das gleiche Spektrum, wie eine über 1000 mal stärker konzentrierte Lösung inaktiver Weinsäure. Nach Magini ändert die doppelte chemische Bindung die Elastizität innerhalb der Molekel und erhöht so ihre Resonanzfähigkeit für ultraviolette Strahlen.

In ein anderes Gebiet gehören die vom Standpunkte der Dissociationstheorie aus unternommenen Absorptionsmessungen gefärbter Lösungen. Sie kommen hier nur so weit in Betracht, als sie auch teilweise Angaben über die sichtbaren und unsichtbaren Absorptionsspektra organischer Farbstoffe enthalten, so die Arbeit von Ostwald[7]) über die Farbe der Ionen. Sie enthält die Absorptionsaufnahmen von etwa 300 Salzen organischer Säuren. Über die Grösse der Absorption und die genaue Lage der Maxima ist jedoch aus diesen Photographien wenig zu ersehen, da es dem Verfasser nur darauf ankam, die Gleichheit der Absorptionsspektra verschiedener Salze mit gleichem farbigen Ion zu zeigen. Die hauptsächlichste, dieses Gebiet behandelnde Literatur findet sich kritisch dargestellt in einer kürzlich erschienenen Schrift von Rudorf[8]).

---

[1]) Journ. Chem. Soc. **77**, 318 (1900).

[2]) Hartley, Japp und Dobbie, Rep. Brit. Assoc. 1899, 316. — Hartley, Dobbie und Lauder, Journ. Chem. Soc. **78**, 848; **81**, 929.

[3]) Bull. acad. Belg. (3) **33**, 165.

[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 92 u. 1486 (1902).

[5]) Wied. Ann. **61**, 363. [6]) Physik. Zeitschr. **5**, 147 (1904).

[7]) Zeitschr. f. physik. Chemie **9**, 579 (1892).

[8]) Die Lichtabsorption in Lösungen vom Standpunkt der Dissociationstheorie. Stuttgart 1904.

Endlich müssen noch eine Reihe von Arbeiten angeführt werden, deren Ergebnisse vor allem die praktische Optik gefördert haben. Nachdem H. W. Vogel[1]) zuerst die Tatsache entdeckt hatte, dass es möglich war, Bromsilberkollodium für grünes, gelbes und rotes Licht durch Farbstoffe empfindlich zu machen, und zwar für die Strahlen, die die Sensibilisatoren selbst absorbieren, prüfte Eder[2]) von diesem Gesichtspunkte aus über 140 organische Farbstoffe. Bei einigen wurde das Absorptionsspektrum mit dem Spektrumbild auf der gefärbten Bromsilbergelatine verglichen. Hierbei zeigte sich, dass nicht, wie Vogel annahm, das Maximum der Absorption mit dem der Sensibilisation zusammenfiel, sondern dass letzteres in allen Fällen nach Rot verschoben war. Zur Erklärung dieser Erscheinung führte Eder die Kundtsche Regel an, nach der mit steigendem Brechungsvermögen des umgebenden Mediums die Absorption eines Farbstoffs nach Rot verschoben wird.

Anschliessend an eine von Wiedemann[3]) gegebene theoretische Erklärung dieser Erscheinung zeigte jedoch Acworth[4]), dass obige Annahme nicht richtig war. Mit einem Spektralapparat nach Kirchhoff und Bunsen, vor dessen Okular sich ein Rahmen zur Aufnahme der photographischen Kassette befand, und dessen Spalt er mit einem Gasglühlichtbrenner beleuchtete, stellte er für verschiedene Farbstoffe die Absorption der gefärbten Gelatine, die Absorption des gefärbten Bromsilbers und die Empfindlichkeit der gefärbten Bromsilberemulsion fest. An den nach diesen Aufnahmen entworfenen Zeichnungen, sowie an den Reproduktionen der Photographien erkennt man sofort, dass das Kundtsche Gesetz hier keine Gültigkeit hat, denn „die Lagen der Sensibilitäts- und Absorptionsmaxima, die an derselben Platte bestimmt werden, stimmen nicht überein, die letztern sind nach dem brechbarern Teil des Spektrums verschoben.“

Aus diesen Untersuchungen geht hervor, dass man nicht ohne weiteres aus dem Absorptionsspektrum einer Farbstofflösung auf ihr Sensibilisationsvermögen schliessen darf. Die Verschiebung der beiden Maxima gegeneinander ist jedoch oft nicht bedeutend, bei den Eosinfarbstoffen fand Eder eine Differenz von 16—20 $\mu\mu$. Auch A. und L. Lumière[5]) kamen bei der Prüfung der sensibilisierenden Kraft von

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **6**, 1305 (1873).

[2]) Wiener Sitzungsberichte **90**, (2) 1097 (1884).

[3]) Eders Jahrbuch 1890.

[4]) Wied. Ann. **42**, 370 (1891).

[5]) Photogr. Archiv **36**, 355 u. 374 (1895).

ca. 1000 Farbstoffen zu dem Schluss, dass die photographischen Platten für nahezu diejenigen Strahlen sensibel werden, die von der betreffenden Silberverbindung des Farbstoffs absorbiert werden. Es wird also das Absorptionsspektrum eines Farbstoffs immerhin einen gewissen Anhalt für seine etwaige Brauchbarkeit als optischer Sensibilisator bieten.

Eine von diesem Standpunkte aus unternommene Arbeit von Hruza[1]) über Lichtfilter und Sensibilisatoren enthält die sichtbaren Absorptionsspektren von über 300 organischen Farbstoffen. Leider liegt den Messungen eine willkürliche Skala zugrunde, die nicht auf Wellenlängen umgerechnet ist, auch findet sich keine genaue Angabe der Maxima. Zur graphischen Darstellung der Absorption benutzte der Verfasser eine von Hartley und Huntington angegebene und vielfach angewandte Methode. Trägt man nämlich die Wellenlängen als Abszissen, und die Konzentration oder Schichtdicke als Ordinaten auf, so gibt die Grenzkurve des absorbierten und durchgelassenen Lichts ein anschauliches Bild des ganzen Absorptionscharakters.

Bemerkenswert sind noch die neuern Arbeiten von Valenta[2]) über das Sensibilisierungsvermögen der Farbstoffe. Er untersuchte für eine Anzahl aus den Höchster Farbwerken stammender Farbstoffe sowohl das Absorptionsvermögen, als auch die sensibilisierende Wirkung auf Trockenplatten. Die Absorptionsspektra wurden im sichtbaren Spektrum mit einem Krüssschen Spektralapparat beobachtet, im Ultraviolett mit einem Rowlandschen Gitterspektrographen photographiert. Als Lichtquelle diente teils Sonnenlicht, teils der zwischen Elektroden aus Ederscher Kadmium—Blei—Zinklegierung übergehende Induktionsfunke. Zu ultravioletten Absorptionsaufnahmen gut geeignet zeigte sich auch der elektrische Lichtbogen zwischen Eisenelektroden. Mittels dieser Lichtquelle liessen sich die Absorptionsmessungen bis zur Wellenlänge $\lambda = 200\,\mu\mu$ ausdehnen. Bei den Absorptionsaufnahmen wurde die Farbstofflösung in planparalleler Quarzwanne in konstanter Schichtdicke von 10 mm vor den Spalt gebracht und bei veränderlicher Konzentration die Spektren übereinander aufgenommen. Untersucht wurde unter anderm auch das Nitrosodimethylanilin, welches von Wood[3]) als Filter für ultraviolettes Licht empfohlen war. Dasselbe hat eine geringe Absorption im Ultraviolett, während es Blau und Violett vollständig ab-

---

[1]) Photogr. Korresp. 1893, 332.
[2]) Photogr. Korresp. 1902, 155; 1903, 359 u. 483.
[3]) Phil. Mag. (5) 6, 257 (1903).

sorbiert. Valenta fand übrigens bei einigen der von ihm untersuchten gelben Farbstoffe ähnliche Eigenschaften.

Versuchsanordnung.

Die zu nachstehenden Untersuchungen benutzte Anordnung schliesst sich im wesentlichen an die von Valenta bei seinen neuern Versuchen angewandte Methode an. Der Apparat bestand aus einem Abbeschen Spektrometer, an dessen Fernrohr in der Ebene des sonst mit dem Okular zu betrachtenden Bildes eine photographische Kassette eingeschoben werden konnte, die zur Aufnahme von Platten der Grösse 4 × 4 cm diente. Dicht vor der Kassette wurde das Spektrum durch eine Metallplatte bis auf einen schmalen Spalt von 40 mm Länge und 1 mm Höhe abgeblendet. Die Kassette war mittels einer Schraube in senkrechter Richtung vor diesem Spalt verschiebbar, wobei die Grösse dieser Verschiebung an einer seitlichen Millimeterteilung abgelesen werden konnte. Es war so möglich, eine ganze Reihe von Spektren von der Länge und Höhe des Spaltes in beliebigen Abständen untereinander auf eine Platte aufzunehmen.

Da es darauf ankam, die Absorptionserscheinungen möglichst weit in das Ultraviolett zu verfolgen, so war die Verwendung von Linsen und Prismen aus Glas ausgeschlossen. Krüss[1]) und Pflüger[2]) haben allerdings gezeigt, dass die Absorption vieler Gläser im Ultraviolett nicht so gross ist, als man bisher vielfach annahm, bei den neuen Jenaer U. V.-Gläsern[3]) ist die Durchlässigkeit im Ultraviolett noch bedeutend gesteigert. Jenseits einer gewissen Grenze ist man jedoch nach wie vor, abgesehen von der Verwendung eines Gitters, auf Quarzprismen und Quarzflussspatobjektive angewiesen.

Es wurde nun zunächst ein Quarzprisma mit einem brechenden Winkel von 60° benutzt, welches senkrecht zur optischen Achse geschnitten war. Es zeigte sich jedoch, dass es nicht möglich ist, mittels dieses Prismas ein einfaches klares Bild eines Linienspektrums zu erhalten. Infolge der Zirkularpolarisation der den Quarz in der Richtung der Achse durchsetzenden Strahlen wurde nämlich jede Linie doppelt abgebildet. Der Abstand der einzelnen Doppellinien war bei grössern

[1]) Die Durchlässigkeit einer Anzahl Jenaer optischer Gläser für ultraviolette Strahlen: Zeitschr. f. Instrumentenkunde **23**, 197 (1903).

[2]) Das Absorptionsvermögen einiger Gläser im photographisch wirksamsten Teile des Spektrums: Drud. Ann. **11**, 561 (1903).

[3]) Über neue Glasarten mit gesteigerter Ultraviolettdurchlässigkeit: Zeitschr. f. Instrumentenkunde **23**, 360 (1903).



Wellenlängen allerdings mit blossem Auge kaum zu erkennen, jedoch war die Unklarheit im Spektrum besonders bei vergrösserter Betrachtung immerhin so bedeutend, dass die Festlegung einer genauen Wellenlängenskala auf Grund dieser Doppellinien nicht möglich war. Dieser Übelstand fiel fort bei der Anwendung eines sogenannten Cornuschen Prismas. Es bestand aus zwei mit Glycerin zusammengekitteten Prismen aus rechts- und linksdrehendem Quarz, die je einen brechenden Winkel von 30° besassen und senkrecht zur optischen Achse geschnitten waren. Ihre brechenden Flächen hatten 33 mm Höhe und 56 mm Breite. Durch die Kombination dieser beiden Prismen wurde die Aufhebung der Zirkularpolarisation und damit die Möglichkeit einer einfachen Abbildung erreicht. Kollimator und Fernrohr enthielten je ein achromatisches Quarzflussspatobjektiv von 250 mm Brennweite und 20 mm freier Öffnung.

Das Doppelprisma wurde zunächst so orientiert, dass die der blauen Kadmiumlinie $\lambda = 480\ \mu\mu$ entsprechenden Strahlen dasselbe im Minimum der Ablenkung durchsetzten, und dann mittels eines an der Kassette befindlichen vorklappbaren Okulars auf das sichtbare Spektrum scharf eingestellt. Bei einer Aufnahme erschien jedoch dann der brechbarste Teil des Spektrums infolge der für ein Intervall von $\lambda = 580\ \mu\mu$ bis $\lambda = 200\ \mu\mu$ mangelhaften Achromasie der Objektive sehr unscharf. Es wurde deshalb der Apparat durch Probieren eingestellt. Aus zahlreichen, bei verschiedener Einstellung untereinander aufgenommenen Spektren wurde das beste, bei dem ungefähr die Mitte am schärfsten erschien, ausgesucht, und die bei der betreffenden Aufnahme benutzte Einstellung hergestellt.

Lichtquelle.

Die bisher zu Absorptionsuntersuchungen benutzten Lichtquellen sind sehr verschiedener Natur. Das Vollkommenste würde jedenfalls eine Lichtquelle mit kontinuierlichem Spektrum und möglichst gleichmässiger Intensitätsverteilung sein. Bei der Anwendung von Linienspektren wird immer die ungleiche Helligkeit der einzelnen Linien oder Liniengruppen mehr oder weniger störend wirken, denn es wird z. B. eine seitlich von dem richtigen Absorptionsmaximum gelegene helle Linie dieses nach der entgegengesetzten Seite verschoben erscheinen lassen. Einige Lichtquellen mit kontinuierlichem Spektrum, die zunächst photographiert wurden, erwiesen sich als unbrauchbar für den vorliegenden Zweck. Für Untersuchungen bis zu Wellenlängen von

ungefähr 300 $\mu\mu$ ist allerdings das Spektrum des elektrischen Lichtbogens zwischen Kohleelektroden gut zu gebrauchen, jedoch zeigt dieses von da ab einen so starken Intensitätsabfall, dass auch diese Lichtquelle hier nicht in Frage kam. Bei der Prüfung der Funkenspektren verschiedener Metalle, wobei auch Metalllegierungen wie die Ederschе Kadmium — Blei — Zinklegierung untersucht wurden, ergab das beste Resultat die Gegenüberstellung einer Eisen- und einer Kupferelektrode. Die zahlreichen Linien des Eisens und des Kupfers gaben, da ausserdem noch ein kräftiges Luftspektrum erschien, ein fast kontinuierliches Band von genügend gleichmässiger Intensitätsverteilung im Bereiche von $\lambda = 480$ bis $\lambda = 230$ $\mu\mu$. An dieser Stelle macht sich allerdings ein Abfall bemerkbar, jedoch konnte dieses nachher beim Ausmessen der Platten leicht berücksichtigt werden. Es kam dieser Umstand auch deshalb weniger in Betracht, weil kein einziger der untersuchten Körper zwischen $\lambda = 230$ und $\lambda = 200$ $\mu\mu$ Absorptionsbanden zeigte. Ein Versuch, das äusserst linienreiche Eisen—Kupferspektrum durch Verbreiterung des Spalts einem kontinuierlichen Spektrum noch näher zu bringen, hatte wenig Erfolg, da der erreichte Vorteil durch den Umstand wieder aufgehoben wurde, dass man dann gezwungen war, auch das Vergleichsspektrum unscharf abzubilden, denn eine erneute Einstellung des sich unsymmetrisch öffnenden Spalts hätte das Vergleichsspektrum gegen die Absorptionsspektren seitlich verschoben, wodurch die Genauigkeit der spätern Messungen jedenfalls sehr gelitten hätten.

Als Elektrodenhalter diente eine einfache Klemme aus Holz. Die Funkenstrecke war parallel mit einer Leydener Flasche in den Sekundärkreis eines Induktionsapparats mittlerer Grösse eingeschaltet, der mit einem Primärstrom von 10 Volt Spannung und 1·5—2 Ampère Stromstärke betrieben wurde. Bei einer Entfernung von 1—2 mm gingen die Funken zwischen den an den Enden konisch zugefeilten Elektroden kontinuierlich über und ergaben so eine Lichtquelle von hinreichend konstanter Intensität. Ein Kondensator mit Quarzlinse diente zur gleichmässigen Beleuchtung des Spalts.

Da die grosse Zahl der Eisen- und Kupferlinien zusammen mit dem intensiven Luftspektrum, wie schon erwähnt, ein fast kontinuierliches Band ergab, in dem die einzelnen Linien wenig hervortraten, so musste davon abgesehen werden, die bekannten Wellenlängen der Eisen- und Kupferlinien direkt als Massstab zu benutzen. Als Vergleichsspektrum diente deshalb das Funkenspektrum der Ederschen *Cd—Pb—Zn*-Legierung. Ich photographierte dasselbe und bestimmte darin durch

Vergleich mit einer von Eder und Valenta[1]) veröffentlichten Photographie dieses Spektrums mittels der von denselben Autoren[2]) und von Exner und Haschek[3]) herausgegebenen Tabellen ultravioletter Funkenspektra die Wellenlängen von ungefähr 60 Linien im Bereiche von $\lambda = 480$ bis $\lambda = 200$ $\mu\mu$. Indem ich nun die so gefundenen Wellenlängen als Abszissen und die zugehörigen Skalenteile eines Zeissschen Komparators als Ordinaten auftrug, konnte ich aus der so erhaltenen Kurve leicht durch graphische Interpolation die ganze Skala des Komparators in Wellenlängen umrechnen.

Absorptionsgefäss.

Zwischen Kondensator und Spalt befand sich das Absorptionsgefäss mit der absorbierenden Farbstofflösung. Dasselbe bestand aus einem U-förmig gebogenen Glasstreifen mit planparallelen Seitenflächen, auf welche zwei Quarzplatten von gleichmässiger Dicke gekittet waren. Durch Einsetzen von zweimal je drei Quarzkörpern konnten sechs verschiedene Schichtdicken, und zwar 1, 0·8, 0·6, 0·4, 0·2 und 0·1 mm erzielt werden. Eine genauere Angabe der Schichtdicken ist unnötig, da die Beobachtungsfehler, die durch das Schwanken der Intensität der Lichtquelle und das nicht ganz gleichmässige Entwickeln der Platten entstanden, grösser waren als die Fehler, die durch eine Differenz in der Schichtdicke von $^1/_{100}$ mm hervorgerufen wurden. Die Quarzwanne war in einer Führung senkrecht zum Kollimator vor dem Spalt verschiebbar, so dass man leicht die zu untersuchende Lösung in den verschiedenen Schichtdicken vor den Spalt bringen konnte. Ein Übelstand bestand zunächst darin, dass der Kitt, der die einzelnen Teile der Küvette zusammenhielt, mehr oder weniger stark von den Lösungsmitteln der Farbstoffe angegriffen wurde. Nach zahlreichen Neukittungen wurden deshalb später durch einen einfachen Rahmen die Seitenplatten auf das Mittelstück gepresst. Da die hierbei aufeinander gedrückten Flächen völlig eben und gut poliert waren, so war ein Bindemittel überhaupt überflüssig; zugleich bot diese Vorrichtung den Vorteil, dass die Quarzwanne leicht auseinandernehmbar und infolgedessen bedeutend besser zu reinigen war.

---

[1]) Absorptionsspektren von farblosen und gefärbten Gläsern mit Berücksichtigung des Ultravioletts. Wien 1894.

[2]) Über das Spektrum des Kaliums, Natriums und Kadmiums bei verschiedenen Temperaturen. Wien 1894.

[3]) Über die ultravioletten Funkenspektra der Elemente: Sitzungsberichte der Wiener Akad. d. Wiss. IIa, 1896 und 1897.

Herstellung der Absorptionsaufnahmen.

Die photographische Aufnahme der einzelnen Absorptionsspektren gestaltete sich nun folgendermassen. Nachdem oben und unten auf die Platte das Spektrum der Ederschen Legierung als Vergleichsspektrum photographiert war, wurden die Elektroden durch solche aus Eisen und Kupfer ersetzt, zwischen Spalt und Kondensator das Absorptionsgefäss mit der zu untersuchenden Farbstofflösung gebracht und nun nacheinander sechs Spektren untereinander photographiert, indem vor jeder Aufnahme die photographische Kassette um 2 mm gehoben und die Quarzwanne um die Breite eines Quarzkörpers seitlich verschoben wurde. Zur Aufnahme der Vergleichsspektren genügte eine Expositionszeit von zehn Sekunden, während die Absorptionsspektren bei einer Expositionszeit von 30 Sekunden am besten hervortraten. Die Entwicklung der Gelatineemulsionsplatten 4×4 cm von Schleussner dauerte bei Verwendung von Rodinalentwickler der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation ungefähr eine Minute. Fixiert wurde mit unterschwefligsaurem Natrium. Die hier angeführten Versuchsverhältnisse, die Helligkeit der Lichtquelle, die Expositionszeit und die Entwicklung der Platten wurden bei den zahlreichen Absorptionsaufnahmen möglichst konstant gehalten, so dass das erhaltene Material gut vergleichbar war.

Die nach der entwickelten Methode erhaltenen Photographien hatten das Aussehen der Fig. 1 auf Tafel I. Dieselbe veranschaulicht den Absorptionscharakter einer molekularen Lösung von Kristallviolett in Alkohol. Zwischen den oben und unten befindlichen Linienspektren der als Vergleichsspektrum dienenden Ederschen *Cd—Pb—Zn*-Legierung liegen die durch die verschieden dicken Schichten des absorbierenden Mediums hindurchgegangenen Kupfer—Eisenspektren. Die sechs untereinander liegenden Streifen zeigen die Lichtdurchlässigkeit des Kristallvioletts mit abnehmender Schichtdicke bei konstanter Konzentration. Wie man sieht, lässt eine solche Absorptionsaufnahme direkt die Grenzkurve des durchgelassenen und absorbierten Lichts, sowie die Lage der Absorptionsmaxima erkennen. Die sechs verwendeten Schichtdicken genügten in allen Fällen zur Erkennung der Absorptionsbanden, die besonders bei vielen Azofarbstoffen nur in ganz bestimmten Schichtdicken oder Konzentrationen auftreten.

Nachdem für den grössten Teil des zur Verfügung stehenden Untersuchungsmaterials nach dieser Methode die Lichtdurchlässigkeit in dem Bereich von $\lambda = 480$ bis $\lambda = 200\ \mu\mu$ bestimmt war, zeigte sich bei vielen Farbstoffen, die starke Absorption im Blau besassen, dass es für die Beurteilung der Absorption im Ultraviolett vorteilhafter sei, die

2

Absorptionserscheinungen noch über $\lambda = 480\ \mu\mu$ hinaus in den sichtbaren Teil des Spektrums zu verfolgen. Es wurden deshalb die Absorptionsspektra sämtlicher Farbstoffe noch einmal auf orthochromatische Schleussner-Platten photographiert. Für den Bereich über $\lambda = 480\ \mu\mu$ erwies sich jedoch die bisher benutzte Eisen—Kupferfunkenstrecke als zu schwach. Ein besseres Resultat ergab die Gegenüberstellung der Ederschen Legierung und einer Eisenelektrode. Mittels dieser Lichtquelle konnte die Absorption in das sichtbare Spektrum bis zur Wellenlänge $\lambda = 580\ \mu\mu$ verfolgt werden, wenn auch immerhin ein im Grün liegendes Sensibilisierungsminimum der orthochromatischen Platten etwas störend wirkte.

In den später mittels des in Wellenlängen umgerechneten Komparators ausgeführten Ausmessungen der Platten lag eine gewisse Willkür. Während sich die Maxima der Absorption mit einem mittlern Fehler von 1—2 $\mu\mu$ bestimmen liessen, war die Länge der Spektren in einzelnen Fällen, wo die photographische Wirkung einen ganz allmählichen Abfall zeigte, schwer genau anzugeben. In den später folgenden Absorptionstabellen ist das Licht so weit als durchgelassen bezeichnet, als eine photographische Wirkung auf der Platte noch gut erkennbar war. Untereinander sind aber jedenfalls auch diese unter den gleichen Bedingungen gemessenen Werte gut vergleichbar.

Untersuchungsmaterial.

Zu den Absorptionsuntersuchungen stellte mir Herr Professor Vongerichten in Jena in liebenswürdiger Weise zunächst eine Reihe Triphenylmethanderivate aus seiner reichhaltigen Sammlung technischer Farbstoffe zur Verfügung. Dieselben stellten in Form von Kristallen oder kristallinischen Pulvern ein Material von durchaus genügender Reinheit dar. Die technischen Azofarbstoffe sind meistens Pulver, die den Triphenylmethanfarbstoffen an Reinheit nicht gleichkommen. Da es ausserdem schwer fiel, aus den Handelsfarbstoffen dieser Gruppe Reihen zusammenzustellen, die sich durch systematische Konstitutionsdifferenzen unterschieden, so stellte ich mir im Laboratorium des hiesigen Instituts für technische Chemie unter der freundlichen Anleitung des Herrn Professor Vongerichten eine Reihe von Azofarbstoffen selbst her, und zwar durch Diazotierung von Anilin, *o*-Toluidin und *p*-Toluidin mit Naphtolen, Naphtylaminen, Naphtolsulfosäuren und Resorcin. Die erhaltenen Farbstoffe wurden durch Umkristallisieren genügend gereinigt und lagen somit auch grösstenteils in kristallinischer Form vor.

Neben diesen Azofarbstoffen wurden auch die zu ihrer Herstellung benutzten Komponenten spektrographisch untersucht, um festzustellen, wie weit die ultravioletten Absorptionsbanden schon in den farblosen Grundstoffen auftraten. Auch die Untersuchung der farblosen Basen der Triphenylmethanfarbstoffe ergab interessante Resultate, da auch diese charakteristische Absorptionsbanden im Ultraviolett zeigten.

Ein einheitliches Lösungsmittel für alle Farbstoffe konnte leider nicht benutzt werden, da einige in Wasser, andere in Alkohol fast oder ganz unlöslich waren. Für die einzelnen Farbstoffgruppen war jedoch die Anwendung eines einzigen Lösungsmittels möglich. Wie schon angegeben, hat Grebe eine grosse Anzahl von Azofarbstoffen in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, da die entsprechenden Wasser- und Alkohollösungen so breite und verschwommene Streifen zeigten, dass genaue Messungen ausgeschlossen waren. Es wurden deshalb auch die hier vorliegenden Azofarbstoffe zunächst in Schwefelsäurelösungen untersucht, in der Annahme, dass die von Grebe beobachteten Verhältnisse auch im Ultraviolett vorlägen, dass also etwa vorhandene Absorptionsstreifen bei Lösung in konzentrierter Schwefelsäure bedeutend schärfer und deutlicher hervortreten würden als bei Anwendung anderer Lösungsmittel. Da diese Annahme sich jedoch nicht bestätigte, so wurden dieselben Farbstoffe noch einmal in Wasser- und Alkohollösungen untersucht.

Von sämtlichen Farbstoffen wurden molekulare Lösungen durch Lösen eines Milligrammmoleküls in 100 ccm des betreffenden Lösungsmittels hergestellt. Während die Farbbasen der Triphenylmethanfarbstoffe fast die gleiche Transparenz im Ultraviolett zeigten wie die zugehörigen Farbstoffe, und also auch in gleicher Konzentration hergestellt werden konnten, besassen die Komponenten der Azofarben eine so viel grössere Lichtdurchlässigkeit, dass sie in bedeutend stärkerer molekularer Konzentration untersucht werden mussten; ein Milligrammmolekül wurde in 20, bzw. 50 ccm des Lösungsmittels gelöst.

Das ganze Untersuchungsmaterial findet sich in folgender Tabelle übersichtlich zusammengestellt.

I. Triphenylmethanfarbstoffe.

a. Diamidoderivate.

1. Malachitgrün,
2. Brillantgrün,
3. Säuregrün extra konz.,
4. Patentblau.

b. Triamidoderivate.

5. Parafuchsin,
6. Fuchsin,
7. Neufuchsin,
8. Methylviolett 2B,
9. Kristallviolett 11B,
10. Baumwollblau,
11. Säurefuchsin,
12. Säureviolett,
13. Alkaliblau,
14. Methylblau,
15. Höchster Neublau.

c. Hydroxylderivate.

16. *p*-Rosolsäure.

d. Phtaleïne.

17. Rhodamin G,
18. Violamin R,
19. Fluoresceïn,
20. Eosin,
21. Phloxin P,
22. Phloxin,
23. Erythrosin,
24. Rose bengale.

II. Diphenylmethanfarbstoffe.

25. Auramin.

III. Diphenylnaphtylmethanfarbstoffe.

26. Viktoriablau, B.

IV. Akridinfarbstoffe.

27. Phosphin.

V. Azofarbstoffe.

28. 36. 44. *R*-azo-α-naphtol,
29. 37. 45. *R*-azo-β-naphtol,
30. 38. 46. *R*-azo-α-naphtylamin,
31. 39. 47. *R*-azo-β-naphtylamin,
32. 40. 48. *R*-azo-β-2-naphtol-6-sulfosäure (Schäffer).
33. 41. 49. *R*-azo-β-2-naphtol-3·6-disulfosäure (*R*-Salz),
34. 42. 50. *R*-azo-β-2-naphtol-6·8-disulfosäure (*G*-Salz),
35. 43. 51. *R*-azo-resorcin.

(*R* bezeichnet den Rest des Anilins, des *o*-Toluidins und des *p*-Toluidins.)

VI. Komponenten der Azofarbstoffe.

52. Anilin.
53. Dimethylanilin.
54. *o*-Toluidin,
55. *p*-Toluidin,
56. Xylidin,

57. Cumidin,
58. α-Naphtol,
59. β-Naphtol,
60. α-Naphtylamin,
61. β-Naphtylamin,
62. β-2-Naphtol-3·6-disulfosäure (*R*-Salz),
63. β-2-Naphtol-6·8-disulfosäure (*G*-Salz).

Das in dieser Übersicht aufgeführte Material ist in folgendem ausführlicher behandelt. Die Zusammenstellung enthält neben den Handelsnamen auch die wissenschaftlichen Bezeichnungen, die chemische Zusammensetzung und das daraus ermittelte Molekulargewicht der Körper. Ferner sind die Lösungsmittel, sowie die molekulare Konzentration und die Farbe der Absorptionslösungen angegeben; bei den Triphenylmethanen findet sich ausserdem noch eine Angabe über das Verhalten der Lösungen beim Zusatz von Ammoniak. Auf frühere Untersuchungen ist bei den einzelnen Farbstoffen der Einfachheit halber nur durch den Namen des betreffenden Autors hingewiesen. Die Angaben beziehen sich auf die in der Literaturübersicht angeführten Arbeiten, und zwar, sofern nichts besonderes vermerkt ist, auf Absorptionsuntersuchungen im sichtbaren Spektrum.

I. Triphenylmethanfarbstoffe.

Diamidoderivate.

1. Malachitgrün, Tetramethyldiparamidotriphenylcarbinolanhydrid, $C_{23}H_{25}N_2Cl$.

   Grünglänzende Blättchen vom Molekulargewicht 364. 0·364 g gelöst in 100 ccm C_2H_6O. Die blaugrüne Lösung wird durch Zusatz von Ammoniak allmählich entfärbt. Untersucht von Vogel, Landauer, Formánek und Hruza.

2. Brillantgrün, Tetraäthyldiparamidotriphenylcarbinolanhydrid, $C_{27}H_{34}N_2SO_4$.

   Goldglänzende Kristalle vom Molekulargewicht 482. 0·482 g gelöst in 100 ccm C_2H_6O. Die blaugrüne Farbe der Lösung verschwindet allmählich beim Zusatz von Ammoniak. Untersucht von Formánek.

3. Säuregrün extra konzentriert, Diäthyldibenzyldiamidotriphenylcarbinoltrisulfosäure (*Na*-Salz), $C_{37}H_{35}N_2S_3O_{10}Na_3$.

   Hellgrünes Pulver vom Molekulargewicht 832. 0·832 g gelöst in 100 ccm C_2H_6O Die grüne Lösung entfärbt sich nach Zusatz von Ammoniak. Untersucht von Formánek.

4. Patentblau, *m*-Oxytetraäthyldiamidotriphenylcarbinolanhydriddisulfosäure (*Na*-Salz), $C_{27}H_{31}N_2S_2O_6Na$.

   Kupferrotes Pulver vom Molekulargewicht 566. 0·566 g gelöst in 100 ccm

C_2H_6O. Die grünlichblaue Farbe der Lösung geht bei Zusatz von Ammoniak in ein etwas tieferes Blau über. Untersucht von Formánek und Hruza.

Triamidoderivate.

5. Parafuchsin, salzsaures Pararosanilin, $C_{19}H_{26}N_3ClO_4$.

Grünlich glänzende Kristalle vom Molekulargewicht 395. 0·395 g gelöst in 100 ccm C_2H_6O. Die rote Lösung wird durch Zusatz von Ammoniak allmählich entfärbt. Untersucht von Vogel und Hruza.

6. Fuchsin, salzsaures Rosanilin, $C_{20}H_{28}N_3ClO_4$.

Grün glänzendes Kristallpulver vom Molekulargewicht 409. 0·409 g gelöst in 100 ccm C_2H_6O. Die bläulichrote Lösung wird durch Ammoniak langsam entfärbt. Untersucht von Vogel, Landauer, Formánek und Hruza.

7. Neufuchsin, salzsaures Triamidotritolylcarbinolanhydrid, $C_{22}H_{24}N_3Cl$.

Glänzendes Pulver vom Molekulargewicht 365. 0·365 g gelöst in 100 ccm C_2H_6O. Die bläulichrote Lösung wird durch Zusatz von Ammoniak entfärbt. Untersucht von Formánek.

8. Methylviolett 2 B, Pentamethylpararosanilin (Chlorhydrat), $C_{24}H_{28}N_3Cl$.

Metallisch grün glänzendes Pulver vom Molekulargewicht 393. 0·393 g gelöst in 100 ccm C_2H_6O. Die violette Lösung wird durch Ammoniak allmählich entfärbt. Untersucht von Vogel, Landauer, Formánek und Hruza.

9. Kristallviolett 11 B, Hexamethylpararosanilin (Chlorhydrat), $C_{25}H_{30}N_3Cl$.

Metallisch glänzende Kristalle vom Molekulargewicht 407. 0·407 g gelöst in 100 ccm C_2H_6O. Die violette Lösung wird durch Ammoniak allmählich entfärbt. Untersucht von Vogel, Landauer und Hruza.

10. Baumwollblau 6 extra, Triphenylrosanilintrisulfosäure (*Na*-Salz), $C_{38}H_{29}N_3S_3O_9Na_2$.

Blaurot glänzendes Pulver vom Molekulargewicht 813. 0·813 g gelöst in 100 ccm C_2H_6O. Die blaue Farbe der Lösung geht bei Zusatz von Ammoniak in Violett über und entfärbt sich langsam. Untersucht von Formánek.

11. Säurefuchsin, Rosanilintrisulfosäure (*Na*-Salz), $C_{19}H_{15}N_3S_3O_9Na_2$.

Metallisch grün glänzendes Pulver vom Molekulargewicht 571. 0·571 g gelöst in 100 ccm H_2O. Die bläulichrote Lösung entfärbt sich nach Zusatz von Ammoniak. Untersucht von Formánek.

12. Säureviolett, Dimethylrosanilintrisulfosäure (*Na*-Salz), $C_{22}H_{21}N_3S_3O_9Na_2$.

Violettes Pulver vom Molekulargewicht 613. 0·613 g gelöst in 100 ccm H_2O. Die violette Lösung wird durch Ammoniak entfärbt. Untersucht von Formánek.

13. Alkaliblau, Triphenylpararosanilinmonosulfosäure (*Na*-Salz), $C_{37}H_{30}N_3SO_4Na$.

Blaues Pulver vom Molekulargewicht 635. 0·635 g gelöst in 100 ccm H_2O. Die blaue Farbe der Lösung geht nach Zusatz von Ammoniak in Violett über und verschwindet dann langsam. Untersucht von Formánek und Landauer.

14. Methylblau, Triphenylpararosanilintrisulfosäure (*Na*-Salz), $C_{37}H_{27}N_3S_3O_9Na_2$.

Dunkelblaues Pulver vom Molekulargewicht 799. 0·799 g gelöst in 100 ccm H_2O. Die blaue Lösung wird nach Zusatz von Ammoniak entfärbt. Untersucht von Hruza und Formánek.

15. Höchster Neublau, Trimethyltriphenylpararosanilintrisulfosäure (*Na*-Salz), $C_{40}H_{34}N_3O_{10}S_3Na_3$.

Dunkelblaues Pulver vom Molekulargewicht 881. 0·881 g gelöst in 100 ccm H_2O. Die blaue Farbe der Lösung verschwindet beim Zusatz von Ammoniak. Untersucht von Hruza und Formánek.

Hydroxylderivate.

16. Aurin, *p*-Rosolsäure, $C_{19}H_{14}O_3$.

Gelbbraune Stücke mit dunkelgrünem, muschelartigem Bruch vom Molekulargewicht 290. 0·290 g gelöst in 100 ccm C_2H_6O. Die goldgelbe Farbe der Lösung geht beim Zusatz von Ammoniak in kirschrot über. Untersucht von Hruza.

Phtaleïne.

17. Rhodamin G, Triäthylrhodamin (basisches Chlorhydrat), $C_{26}H_{27}N_2O_3Cl$.

Grünes Kristallpulver vom Molekulargewicht 450. 0·450 g gelöst in 100 ccm H_2O. Rotviolette Lösung mit schwacher Fluoreszenz. Untersucht von Hruza und Formánek.

18. Violamin R, Diorthotolylmetaamidophenolphtaleïnsulfosäure (*Na*-Salz), $C_{34}H_{25}N_2SONa$.

Violettrotes Pulver vom Molekulargewicht 612. 0·612 g gelöst in 100 ccm H_2O. Violette Lösung ohne Fluoreszenz. Untersucht von Formánek.

19. Fluoresceïn, Fluoresceïnkalium, $C_{20}H_{10}O_5K_2$.

Gelbbraunes Pulver vom Molekulargewicht 408. 0·408 g gelöst in 100 ccm H_2O. Gelbe Lösung mit stark gelbgrüner Fluoreszenz. Untersucht von Vogel, Landauer, Krüss, Hruza und Formánek.

20. Eosin, Tetrabromfluoresceïnkalium, $C_{20}H_6O_5Br_4K_2$.

Bräunlichrotes Pulver vom Molekulargewicht 724. 0·724 g gelöst in 100 ccm H_2O. Gelbrote Lösung mit grüner Fluoreszenz. Untersucht von Vogel, Landauer, Krüss, Hruza und Formánek.

21. Phloxin P, Tetrabromdichlorfluoresceïnkalium, $C_{20}H_4O_5Br_4Cl_2K_2$.

Braunrotes Pulver vom Molekulargewicht 792. 0·792 g gelöst in 100 ccm H_2O. Kirschrote Lösung mit grünlichgelber Fluoreszenz. Untersucht von Hruza.

22. Phloxin, Tetrabromtetrachlorfluoresceïnkalium, $C_{20}H_2O_5Br_4Cl_4K_2$.

Braunrotes Pulver vom Molekulargewicht 860. 0·860 g gelöst in 100 ccm H_2O. Blaurote Lösung mit schwach dunkelgrüner Fluoreszenz. Untersucht von Vogel und Hruza.



23. Erythrosin, Tetrajodfluoresceïnnatrium, $C_{20}H_6O_5J_4Na_2$.
Rotes Pulver vom Molekulargewicht 880. 0·880 g gelöst in 100 ccm H_2O. Gelblichrote Lösung ohne Fluoreszenz. Untersucht von Vogel, Hruza und Formánek.

24. Rose bengale, Tetrajoddichlorfluoresceïnkalium, $C_{20}H_4J_4Cl_2O_5K_2$.
Dunkelrotes Pulver vom Molekulargewicht 980. 0·980 g gelöst in 100 ccm H_2O. Bläulichrote Lösung ohne Fluoreszenz. Untersucht von Vogel und Formánek.

II. Diphenylmethanfarbstoffe.

25. Auramin, Amidotetramethyldiamidodiphenylmethan (Chlorhydrat), $C_{17}H_{22}N_3Cl$.
Schwefelgelbes Pulver vom Molekulargewicht 303. 0·303 g gelöst in 100 ccm C_2H_6O. Farbe der Lösung hellgelb. Untersucht von Formánek.

III. Diphenylnaphtylmethanfarbstoffe.

26. Viktoriablau B, Phenyltetramethyltriamido-α-naphtyldiphenylcarbinol (Chlorhydrat), $C_{33}H_{32}N_3Cl$.
Violettes Pulver vom Molekulargewicht 505. 0·505 g gelöst in 100 ccm C_2H_6O. Farbe der Lösung blau. Untersucht von Formánek.

IV. Acridinfarbstoffe.

27. Phosphin, Chrysanilin, $C_{19}H_{15}N_3$.
Orangegelbes Pulver vom Molekulargewicht 285. 0·285 g gelöst in 100 ccm C_2H_6O. Orangegelbe Lösung mit gelbgrüner Fluoreszenz. Untersucht von Vogel und Formánek.

V. Azofarbstoffe.

Farbstoffe aus Anilin.

28. Anilinazo-α-naphtol, $C_{16}H_{12}N_2O$.
Rotbraunes Pulver vom Molekulargewicht 248. 0·248 g gelöst in 100 ccm H_2SO_4. Farbe der Lösung: blauviolett. Untersucht von Grebe.
0·248 g gelöst in 100 ccm C_2H_6O. Farbe der Lösung: gelblichrot.

29. Anilinazo-β-naphtol, Sudan I, $C_{16}H_{12}N_2O$.
Ziegelrote Kristallnadeln vom Molekulargewicht 248. 0·248 g gelöst in 100 ccm H_2SO_4. Farbe der Lösung: hellrot. Untersucht von Grebe.
0·248 g gelöst in 100 ccm C_2H_6O. Farbe der Lösung: orange. Untersucht von Hruza.

30. Anilinazo-α-naphtylamin, $C_{16}H_{13}N_3$.
Dunkelgrünes Kristallpulver vom Molekulargewicht 247. 0·247 g gelöst in 100 ccm H_2SO_4. Farbe der Lösung: weinrot. Untersucht von Grebe.
0·247 g gelöst in 100 ccm C_2H_6O. Farbe der Lösung: rot.

31. Anilinazo-β-naphtylamin, $C_{16}H_{13}N_3$.
Hellgelbe Nadeln vom Molekulargewicht 247. 0·247 g gelöst in 100 ccm H_2SO_4. Farbe der Lösung: blauviolett. Untersucht von Grebe.
0·247 g gelöst in 100 ccm C_2H_6O. Farbe der Lösung: gelb.

32. Anilinazo - β - naphtolmonosulfosäure 2·6 (Schäffer). *Na*-Salz, Ponceau 4 G B. $C_{16}H_{11}N_2SO_4Na$.

Braunrotes Pulver vom Molekulargewicht 350. 0·350 g gelöst in 100 ccm H_2SO_4. Farbe der Lösung: orangegelb. Untersucht von Grebe.

0·350 g gelöst in 100 ccm H_2O. Farbe der Lösung: orangegelb. Untersucht von Formánek.

33. Anilinazo-β-naphtoldisulfosäure 2.3.6 (*R*-Salz). *Na*-Salz, Ponceau 2 G. $C_{16}H_{10}N_2S_2O_7Na_2$.

Feurigrotes Pulver vom Molekulargewicht 452. 0·452 g gelöst in 100 ccm H_2SO_4. Farbe der Lösung: kirschrot. Untersucht von Grebe.

0·452 g gelöst in 100 ccm H_2O. Farbe der Lösung: rotgelb. Untersucht von Hruza.

34. Anilinazo-β-naphtoldisulfosäure 2.6.8 (*G*-Säure). *Na*-Salz, Orange G. $C_{16}H_{20}N_2S_2O_7Na_2$.

Gelbrotes Kristallpulver vom Molekulargewicht 452. 0·452 g gelöst in 100 ccm H_2SO_4. Farbe der Lösung: orange. Untersucht von Grebe.

0·452 g gelöst in 100 ccm H_2O. Farbe der Lösung: gelb. Untersucht von Formánek.

35. Anilinazoresorcin, Sudan G. $C_{12}H_{10}N_2O_2$.

Braunrotes Pulver vom Molekulargewicht 214. 0·214 g gelöst in 100 ccm H_2SO_4. Farbe der Lösung: gelb. Untersucht von Grebe.

0·214 g gelöst in 100 ccm C_2H_6O. Farbe der Lösung: gelb. Untersucht von Formánek.

Farbstoffe aus *o*-Toluidin.

36. *o*-Toluidinazo-α-naphtol, $C_{17}H_{14}N_2O$.

Schwarzbraunes Pulver vom Molekulargewicht 262. 0·262 g gelöst in 100 ccm H_2SO_4. Farbe der Lösung: blauviolett.

0·262 g gelöst in 100 ccm C_2H_6O. Farbe der Lösung: gelbrot.

37. *o*-Toluidinazo-β-naphtol, $C_{17}H_{14}N_2O$.

Hellrotes Kristallpulver vom Molekulargewicht 262. 0·262 g gelöst in 100 ccm H_2SO_4. Farbe der Lösung: rot.

0·262 g gelöst in 100 ccm C_2H_6O. Farbe der Lösung: orange.

38. *o*-Toluidinazo-α-naphtylamin, $C_{17}H_{15}N_3$.

Schwärzliches Kristallpulver vom Molekulargewicht 261. 0·261 g gelöst in 100 ccm H_2SO_4. Farbe der Lösung: dunkelrot.

0·261 g gelöst in 100 ccm C_2H_6O. Farbe der Lösung: rot.

39. *o*-Toluidinazo-β-naphtylamin, $C_{17}H_{15}N_3$.

Hellgelbe Nadeln vom Molekulargewicht 261. 0·261 g gelöst in 100 ccm H_2SO_4. Farbe der Lösung: blauviolett.

0·261 g gelöst in 100 ccm C_2H_6O. Farbe der Lösung: goldgelb.

40. *o*-Toluidinazo-β-naphtolmonosulfosäure 2·6 (Schäffer). *Na*-Salz, Orange G T. $C_{17}H_{13}N_2SO_4Na$.

Scharlachrotes Pulver vom Molekulargewicht 364. 0·364 g gelöst in 100 ccm H_2SO_4. Farbe der Lösung: rot.

0·364 g gelöst in 100 ccm H_2O. Farbe der Lösung: orangegelb.

41. *o*-Toluidinazo-*β*-naphtoldisulfosäure 2.3.6 (*R*-Säure). *Na*-Salz. $C_{17}H_{12}N_2S_2O_7Na_2$.

Rotes Pulver vom Molekulargewicht 466. 0·466 g gelöst in 100 ccm H_2SO_4. Farbe der Lösung: kirschrot.

0·466 g gelöst in 100 ccm H_2O. Farbe der Lösung: gelbrot.

42. *o*-Toluidinazo-*β*-naphtoldisulfosäure 2.6.8 (*G*-Säure). *Na*-Salz. $C_{17}H_{12}N_2S_2O_7Na_2$.

Rotes Kristallpulver vom Molekulargewicht 466. 0·466 g gelöst in 100 ccm H_2SO_4. Farbe der Lösung: orange.

0·466 g gelöst in 100 ccm H_2O. Farbe der Lösung: orangegelb.

43. *o*-Toluidinazoresorcin, $C_{13}H_{12}N_2O_2$.

Rotes Pulver vom Molekulargewicht 228. 0·228 g gelöst in 100 ccm H_2SO_4. Farbe der Lösung: gelb.

0·228 g gelöst in 100 ccm C_2H_6O. Farbe der Lösung: gelb.

Farbstoffe aus *p*-Toluidin.

44. *p*-Toluidinazo-*α*-naphtol, $C_{17}H_{14}N_2O$.

Braunrotes Pulver vom Molekulargewicht 262. 0·262 g gelöst in 100 ccm H_2SO_4. Farbe der Lösung: blauviolett.

0·262 g gelöst in 100 ccm C_2H_6O. Farbe der Lösung: gelbrot.

45. *p*-Toluidinazo-*β*-naphtol, $C_{17}H_{14}N_2O$.

Dunkelrote Nadeln vom Molekulargewicht 262. 0·262 g gelöst in 100 ccm H_2SO_4. Farbe der Lösung: rot.

0·262 g gelöst in 100 ccm C_2H_6O. Farbe der Lösung: orange.

46. *p*-Toluidinazo-*α*-naphtylamin, $C_{17}H_{15}N_3$.

Grünes Kristallpulver vom Molekulargewicht 261. 0·261 g gelöst in 100 ccm H_2SO_4. Farbe der Lösung: dunkelrot.

0·261 g gelöst in 100 ccm C_2H_6O. Farbe der Lösung: rot.

47. *p*-Toluidinazo-*β*-naphtylamin, $C_{17}H_{15}N_3$.

Rötlichgelbe Nadeln vom Molekulargewicht 261. 0·261 g gelöst in 100 ccm H_2SO_4. Farbe der Lösung: blauviolett.

0·261 g gelöst in 100 ccm C_2H_6O. Farbe der Lösung: gelb.

48. *p*-Toluidinazo-*β*-naphtolmonosulfosäure 2·6 (Schäffer), *Na*-Salz. $C_{17}H_{13}N_2SO_4Na$.

Hellrotes Kristallpulver vom Molekulargewicht 364. 0·364 g gelöst in 100 ccm H_2SO_4. Farbe der Lösung: rot.

0·364 g gelöst in 100 ccm H_2O. Farbe der Lösung: orangegelb.

49. *p*-Toluidinazo-*β*-naphtoldisulfosäure 2.3.6 (*R*-Säure). *Na*-Salz. $C_{17}H_{12}N_2S_2O_7Na_2$.

Dunkelrotes Pulver vom Molekulargewicht 466. 0·466 g gelöst in 100 ccm H_2SO_4. Farbe der Lösung: kirschrot.

0·466 g gelöst in 100 ccm H_2O. Farbe der Lösung: rotgelb.

50. *p*-Toluidinazo-*β*-naphtoldisulfosäure 2.6.8 (*G*-Säure). *Na*-Salz. $C_{17}H_{12}N_2S_2O_7Na_2$.

Hellrotes Kristallpulver vom Molekulargewicht 466. 0·466 g gelöst in 100 ccm H_2SO_4. Farbe der Lösung: orange.

0·466 g gelöst in 100 ccm H_2O. Farbe der Lösung: gelbrot.

51. *p*-Toluidinazoresorcin, $C_{13}H_2N_2O_2$.

Gelbrotes Pulver vom Molekulargewicht 228. 0·228 g gelöst in 100 ccm H_2SO_4. Farbe der Lösung: gelb.

0·228 g gelöst in 100 ccm C_3H_6O. Farbe der Lösung: gelb.

VI. Komponenten der Azofarbstoffe.

52. Anilin, C_6H_7N.

Gelbliche, ölige Flüssigkeit vom Molekulargewicht 93. 0·093 g gelöst in 20 ccm C_2H_6O. Lösung farblos. Untersucht im Ultraviolett von Hartley und Huntington.

53. Dimethylanilin, $C_8H_{11}N$.

Gelbbraune ölige Flüssigkeit vom Molekulargewicht 121. 0·121 g gelöst in 20 ccm C_2H_6O. Lösung farblos.

54. *o*-Toluidin, C_7H_9N.

Rotbraune, ölige Flüssigkeit vom Molekulargewicht 107. 0·107 g gelöst in 20 ccm C_2H_6O. Lösung farblos. Absorption im Ultraviolett untersucht von Hartley.

55. *p*-Toluidin, C_7H_9N.

Weisse Kristalle vom Molekulargewicht 107. 0·107 g gelöst in 20 ccm C_2H_6O. Lösung farblos. Absorption im Ultraviolett untersucht von Hartley.

56. Xylidin, $C_8H_{11}N$.

Braungelbe, ölige Flüssigkeit vom Molekulargewicht 121. 0·121 g gelöst in 20 ccm C_2H_6O. Lösung farblos.

57. Cumidin, $C_9H_{13}N$.

Bräunliche Kristalle vom Molekulargewicht 135. 0·135 g gelöst in 20 ccm C_2H_6O. Lösung farblos.

58. *α*-Naphtol, $C_{10}H_8O$.

Glänzende Kristallnadeln vom Molekulargewicht 144. 0·144 g gelöst in 50 ccm C_2H_6O. Lösung farblos.

59. *β*-Naphtol, $C_{10}H_8O$.

Kristallinische Blättchen vom Molekulargewicht 144. 0·144 g gelöst in 50 ccm C_2H_6O. Lösung farblos.

60. *α*-Naphtylamin, $C_{10}H_9N$.

Rötliche, kristallinische Stücke vom Molekulargewicht 143. 0·143 g gelöst in 50 ccm C_2H_6O. Lösung farblos.

61. *β*-Naphtylamin, $C_{10}H_9N$.

Rötliches Pulver vom Molekulargewicht 143. 0·143 g gelöst in 50 ccm C_2H_6O. Lösung farblos.

62. β-Naphtoldisulfosäure 2.3.6 (*R*-Säure). *Na*-Salz. $C_{10}H_6S_2O_7Na_2$.
Weisses Pulver vom Molekulargewicht 348. 0·348 g gelöst in 50 ccm H_2O. Lösung farblos.

63. β-Naphtoldisulfosäure 2.6.8 (*G*-Säure). *Na*-Salz. $C_{10}H_6S_2O_7Na_2$.
Weisses Pulver vom Molekulargewicht 348. 0·348 g gelöst in 50 ccm H_2O. Lösung farblos.

Ergebnisse der Untersuchung.

Für das vorstehend verzeichnete Material wurde nach der entwickelten Methode auf photographischem Wege Grösse und Lage der Absorption bestimmt, und zwar in einem Intervall von $\lambda = 580\,\mu\mu$ bis $\lambda = 200\,\mu\mu$. Die bei der Ausmessung der Platten mittels des Komparators erhaltenen Werte, die die Absorption der einzelnen Körper bei verschiedenen Schichtdicken charakterisieren, sind zunächst in den folgenden Tabellen zusammengestellt. Die einzelnen Tabellen geben direkt ein Bild der betreffenden Absorptionsaufnahme, wenn man sich auf die photographische Platte die Grösse der Schichtdicken und an die Grenzpunkte des durchgelassenen und des absorbierten Lichtes die Wellenlängenwerte hinzugefügt denkt. Das durchgelassene Licht ist durch verbindende Striche, das absorbierte durch freie Zwischenräume angedeutet. Die Dicken der einzelnen Schichten sind in mm, die Wellenlängen in $\mu\mu$ angegeben. Hiernach gibt also z. B. Tabelle 1 über den Absorptionscharakter einer alkoholischen Lösung des Malachitgrüns von der angegebenen konstanten Konzentration folgenden Aufschluss:

Bei einer Schichtdicke von 1·0 mm wird das Licht von $\lambda = 496\,\mu\mu$ bis $\lambda = 466\,\mu\mu$ durchgelassen, von $\lambda = 466\,\mu\mu$ bis $\lambda = 370\,\mu\mu$ absorbiert, von $\lambda = 370\,\mu\mu$ bis $\lambda = 336\,\mu\mu$ durchgelassen und von $\lambda = 336\,\mu\mu$ an einseitig im Ultraviolett absorbiert. Schichtdicken von 0·8 und 0·6 mm zeigen ein ähnliches Bild, nur dass mit abnehmender Schichtdicke die Ausdehnung des durchgelassenen Lichtes wächst, während die Breite, der Absorptionsbanden abnimmt. Bei einer Schichtdicke von 0·4 mm tritt ein neuer Absorptionsstreif im Ultraviolett von $\lambda = 326\,\mu\mu$ bis $\lambda = 275\,\mu\mu$ auf. Bei 0·2 mm Schichtdicke ist es ähnlich, dagegen lässt eine 0·1 mm dicke Schicht der absorbierenden Farbstofflösung das Licht durch von $\lambda = 546\,\mu\mu$ bis $\lambda = 215\,\mu\mu$. An zwei Stellen, die durch die fettgedruckten Zahlen $\lambda = 422\,\mu\mu$ und $\lambda = 310\,\mu\mu$ gekennzeichnet sind, erscheint das Spektrum stark geschwächt, die Wirkung des Lichtes auf die photographische Platte hat hier ein Minimum. Diese Werte bezeichnen mithin die Lage der Absorptionsmaxima.

An der Hand dieses ausführlichen Beispiels wird nun die abgekürzte Darstellungsweise der Tabellen leicht verständlich sein.

1. Malachitgrün, $C_{23}H_{26}N_2Cl$.

mm	0·364 g in 100 ccm C_2H_6O	mm	0·364 g in 100 ccm $C_2H_6O + NH_3$
1·0	496—466 370—336	1·0	—322
0·8	501—463 376—332	0·8	—319
0·6	507—461 379—330	0·6	—315
0·4	511—455 390—326 275—248	0·4	—282
0·2	528—446 402—320 300—221	0·2	—277 237—226
0·1	546—**422**—**310**—215	0·1	—272 250—223

2. Brillantgrün, $C_{27}H_{34}N_2SO_4$.

mm	0·482 g in 100 ccm C_2H_6O	mm	0·482 g in 100 ccm $C_2H_6O + NH_3$
1·0	500—467 373—335	1·0	—326
0·8	505—465 376—334	0·8	—322
0·6	514—463 381—332 273—260	0·6	—317
0·4	526—460 390—329 280—236	0·4	—286
0·2	541—449 408—326 300—225	0·2	—281 250—225
0·1	557—**429**—**313**—209	0·1	—273 263—219

3. Säuregrün, extra konzentr., $C_{37}H_{35}N_2S_3O_{10}Na_3$.

mm	0·832 g in 100 ccm C_2H_6O	mm	0·832 g in 100 ccm $C_2H_6O + NH_3$
1·0	531—455 402—335	1·0	—315 306—291
0·8	539—452 408—330	0·8	—**311**—287 240—233
0·6	546—444 419—324 299—234	0·6	— 282 245—232
0·4	560—**433**—**313**—232	0·4	—**264**—227
0·2	565—225	0·2	—219
0·1	572—217	0·1	—212

4. Patentblau, $C_{27}H_{31}N_2S_2O_6Na$.

mm	0·566 g in 100 ccm C_2H_6O	mm	0·566 g in 100 ccm $C_2H_6O + NH_3$
1·0	507—435 363—340	1·0	494—436 367—333
0·8	512—432 373—339	0·8	498—433 373—330
0·6	525—428 378—336 275—244	0·6	511—430 378—328
0·4	534—422 397—325 288—238	0·4	526—422 390—324 279—271
0·2	552—**410**—**308**—225	0·2	541—**408**—**308**—226
0·1	567—216	0·1	559—210

5. Parafuchsin, $C_{19}H_{26}N_3ClO_4$.

mm	0·395 g in 100 ccm C_2H_6O	mm	0·395 g in 100 ccm $C_2H_6O + NH_3$
1·0	425—320	1·0	—299 278—268
0·8	433—314	0·8	—293 284—266
0·6	435—313 266—249	0·6	—**289**—261
0·4	446—310 275—245	0·4	— 258
0·2	455—297 285—225	0·2	— 219
0·1	466—**290**—220	0·1	— 213

6. Fuchsin, $C_{20}H_{28}N_3ClO_4$.

mm	0·409 g in 100 ccm C_2H_6O	mm	0·209 g in 100 ccm $C_2H_6O + NH_3$
1·0	439—315	1·0	—298 278—266
0·8	443—313 262—248	0·8	—292 284—262
0·6	446—310 268—246	0·6	——289——258
0·4	452—307 278—225	0·4	———— 256
0·2	461—299 285—220	0·2	———— 222
0·1	467——291——218	0·1	———— 215

7. Neufuchsin, $C_{22}H_{24}N_3Cl$.

mm	0·365 g in 100 ccm C_2H_6O	mm	0·365 g in 100 ccm $C_2H_6O + NH_3$
1·0	430—317	1·0	—302 276—269
0·8	435—314 261—254	0·8	—298 278—262
0·6	441—311 266—250	0·6	—296 281—261
0·4	446—308 275—245	0·4	——290——256
0·2	461—305 282—233	0·2	———— 225
0·1	465——292——206	0·1	———— 217

8. Methylviolett 2 B, $C_{24}H_{28}N_3Cl$.

mm	0·393 g in 100 ccm C_2H_6O	mm	0·393 g in 100 ccm $C_2H_6O + NH_3$
1·0	468—343	1·0	—321
0·8	470—333	0·8	—317
0·6	473—322	0·6	—292
0·4	477—318 278—258 236—231	0·4	—277
0·2	485—313 289——247——225	0·2	—271 248—221
0·1	498——302————221	0·1	——260——216

9. Kristallviolett 11 B, $C_{25}H_{30}N_3Cl$.

mm	0·407 g in 100 ccm C_2H_6O	mm	0·407 g in 100 ccm $C_2H_6O + NH_3$
1·0	470—330	1·0	—293
0·8	473—325	0·8	—282
0·6	475—321 275—271	0·6	—276 238—224
0·4	480—318 280—258 236—233	0·4	—272 248—219
0·2	488—314 293——249——225	0·2	——260——217
0·1	505——305————219	0·1	————204

10. Baumwollblau 6 extra, $C_{38}H_{29}N_3S_3O_9Na_2$.

mm	0·813 g in 100 ccm C_2H_6O	mm	0·813 g in 100 ccm $C_2H_6O + NH_3$
1·0	481—330	1·0	—321 262—233
0·8	490—328 252—237	0·8	—317 266—231
0·6	500—326 260—232	0·6	—313 274—225
0·4	507—323 295—226	0·4	—302 286—220
0·2	516——311——223	0·2	——294——214
0·1	531————215	0·1	————204



11. Säurefuchsin, $C_{19}H_{15}N_3S_3O_9Na_2$.

mm	0·571 g in 100 ccm H_2O	mm	0·571 g in 100 ccm $H_2O + NH_3$
1·0	427—335	1·0	—323 278—270
0·8	433—328	0·8	—318 285—267
0·6	439—322 262—259	0·6	—313 301—265
0·4	449—311 277—244	0·4	——**308**——258
0·2	457——**294**——233	0·2	————230
0·1	461————221	0·1	————219

12. Säureviolett, $C_{22}H_{21}N_3S_3O_9Na_2$.

mm	0·613 g in 100 ccm H_2O	mm	0·631 g in 100 ccm $H_2O + NH_3$
1·0	446—340	1·0	—324 277—273
0·8	449—331	0·8	—320 286—270
0·6	455—320 275—271	0·6	—314 299—268
0·4	461—314 286—262	0·4	——**309**——259
0·2	480——**300**——233	0·2	————227
0·1	502————224	0·1	————217

13. Alkaliblau, $C_{37}H_{30}N_3SO_4Na$.

mm	0·635 g in 100 ccm H_2O	mm	0·635 g in 100 ccm $H_2O + NH_3$
1·0	494—345	1·0	—335
0·8	500—342	0·8	—333
0·6	501—339	0·6	—332
0·4	531—334	0·4	—330 268—233
0·2	549—327 265—231	0·2	—318 278—224
0·1	569—320 281—226	0·1	——**300**——217
	(**305**)		

14. Methylblau, $C_{37}H_{27}N_3S_3O_9Na_2$.

mm	0·799 g in 100 ccm H_2O	mm	0·799 g in 100 ccm $H_2O + NH_3$
1·0	478—354	1·0	—342
0·8	486—349	0·8	—340
0·6	492—345	0·6	—338
0·4	497—340	0·4	—333 262—233
0·2	515—333 276—233	0·2	—324 278—221
0·1	552—326 284—224	0·1	——**301**——209
	(**308**)		

15. Höchster Neublau, $C_{40}H_{34}N_3S_3O_{10}Na_3$.

mm	0·881 g in 100 ccm H_2O	mm	0·881 g in 100 ccm $H_2O + NH_3$
1·0	463—349	1·0	—350
0·8	478—344	0·8	—348
0·6	483—342	0·6	—344
0·4	489—335	0·4	—340 265—236
0·2	502—325 298—233	0·2	—324 288—226
0·1	516——**311**——221	0·1	——**306**——220

16. Rosolsäure, $C_{19}H_{14}O_3$.

mm	0·290 g in 100 ccm C_2H_6O
1·0	—534 420—286
0·8	—532 425—283
0·6	—529 434—279 262—248
0·4	—519 452——**271**——240
0·2	—505 476————————231
0·1	——491——————————220

mm	0·290 g in 100 ccm $C_2H_6O + NH_3$
1·0	449—299
0·8	460—296 262—253
0·6	470—293 268—248
0·4	477——**280**——244
0·2	—572 496————————231
0·1	—567 515————————223

17. Rhodamin G, $C_{26}H_{27}N_2O_3Cl$.

mm	0·450 g in 100 ccm H_2O
1·0	456—376
0·8	460—371 335—329
0·6	466—362 344—322
0·4	470——**353**——317
0·2	479————————269
0·1	490————————219

18. Violamin R, $C_{34}H_{25}N_2SO_6Na$.

mm	0·612 g in 100 ccm H_2O
1·0	449—402
0·8	461—387
0·6	466—376 347—328
0·4	470——**361**——322
0·2	480————————315 298—243
0·1	494————————**306**——225

19. Fluoresceïn, $C_{20}H_{10}O_5K_2$.

mm	0·408 g in 100 ccm H_2O
1·0	—529 412—343
0·8	—527 418—340
0·6	—525 424—333 307—299
0·4	—521 432——**321**——293 277—262
0·2	—516 446————————**285**——248
0·1	—514 461——————————————221

20. Eosin, $C_{20}H_6O_5Br_4K_2$.

mm	0·724 g in 100 ccm H_2O
1·0	—569 420—367
0·8	—567 435—360
0·6	—565 444—355 332—321
0·4	—559 447——**344**——314
0·2	—555 463————————**303**—265
0·1	—552 473——————————————221

21. Phloxin P, $C_{20}H_4O_5Cl_2Br_4K_2$.

mm	0·792 g in 100 ccm H_2O
1·0	—578 443—357
0·8	—575 446—354
0·6	—572 449—321
0·4	—570 460—314
0·2	—567 470——**305**—262
0·1	—565 480————————221

22. Phloxin, $C_{20}H_2O_5Cl_4Br_4K_2$.

mm	0·860 g in 100 ccm H_2O
1·0	—583 438—357
0·8	—580 443—354
0·6	—575 450—352
0·4	—572 457—318
0·2	—569 472——**307**—268
0·1	—567 480————————233

23. Erythrosin, $C_{20}H_6O_5J_4Na_2$.

mm	0·880 g in 100 ccm H_2O
1·0	—579 436—368
0·8	—576 442—356
0·6	—572 451—332
0·4	—569 459—317
0·2	—563 471——**309**—269
0·1	—557 480————————220

24. Rose bengale, $C_{20}H_4O_5J_4Cl_2K_2$.

mm	0·980 g in 100 ccm C_2H_6O
1·0	432—367
0·8	441—344
0·6	452—333
0·4	—580 462—325
0·2	—577 473——**310**—272
0·1	—572 483————————231

25. Auramin, $C_{17}H_{22}N_3Cl$.

mm	0·303 g in 100 ccm C_2H_6O			
1·0	—481		333—320	303—283
0·8	—480		334—318	310—281
0·6	—478		335——314——276	
0·4	—473		347——272	
0·2	—464	394—383	361——217	
0·1	—460	406——372——207		

26. Viktoriablau B, $C_{33}H_{32}N_3Cl$.

mm	0·505 g in 100 ccm C_2H_6O
1·0	480—402
0·8	489—398
0·6	496—390
0·4	500—366
0·2	511—256
0·1	531—228

27. Phosphin, $C_{19}H_{15}N_3$.

mm	0·285 g in 100 ccm C_2H_6O			
1·0	—539		335—322	
0·8	—537	406—396	338—318	
0·6	—534	414—385	347—313	
0·4	—524	440——366——305		
0·2	——481——293			265—245
0·1	——280——218			

28. Anilinazo-α-naphtol, $C_{16}H_{12}N_2O$.

mm	0·248 g in 100 ccm H_2SO_4
1·0	458—415
0·8	470—410
0·6	477—395
0·4	483—247
0·2	490—224
0·1	509—214

mm	0·248 g in 100 ccm C_2H_6O		
1·0	—552		
0·8	—541	347—315	
0·6	—536	363—299	
0·4	—525	376—286	263—248
0·2	——490—406——275——217		
0·1	——208		

29. Anilinazo-β-naphtol, $C_{16}H_{12}N_2O$.

mm	0·248 g in 100 ccm H_2SO_4		
1·0			
0·8			
0·6			
0·4		410—328	301—277
0·2	—544	444——311——248	
0·1	—528	474——223	

mm	0·248 g in 100 ccm C_2H_6O		
1·0	—549		
0·8	—546	347—330	
0·6	—541	363—327	289—273
0·4	—537	385—318	305—270
0·2	—534	446——311——242	
0·1	——514——234		

30. Anilinazo-α-naphtylamin, $C_{16}H_{13}N_3$.

mm	0·247 g in 100 ccm H_2SO_4	
1·0		
0·8		
0·6	425—324	
0·4	467—310	278—246
0·2	490——293——231	
0·1	572——217	

mm	0·247 g in 100 ccm C_2H_6O
1·0	420—376
0·8	429—373
0·6	438—318
0·4	449—229
0·2	474—217
0·1	485—207

31. Anilinazo-β-naphtylamin, $C_{16}H_{13}N_3$.

mm	0·247 g in 100 ccm H_2SO_4	mm	0·247 g in 100 ccm C_2H_6O
1·0	394—353	1·0	—519 404—327
0·8	404—352	0·8	—515 410—324
0·6	416—349	0·6	—511 414—322
0·4	494—461 444—345	0·4	—500 427—319
0·2	521——453——340 302—238	0·2	—494 446—315 291—248
0·1	572————322——215	0·1	——474——306——231

32. Anilinazo-2-naphtol-6-sulfosäure, $C_{16}H_{11}N_2SO_4Na$.

mm	0·350 g in 100 ccm H_2SO_4	mm	0·350 g in 100 ccm H_2O
1·0	—569	1·0	—556 363—338
0·8	—567 388—342	0·8	—552 383—329
0·6	—565 408—315	0·6	—549 410—327
0·4	—555 424—262	0·4	—536 449——315—258
0·2	—546 452—233	0·2	——493————227
0·1	—536 479—220	0·1	————219

33. Anilinazo-2-naphtol-3·6-disulfosäure, $C_{16}H_{10}N_2S_2O_7Na_2$.

mm	0·452 g in 100 ccm H_2SO_4	mm	0·425 g in 100 ccm H_2O
1·0	—557	1·0	—575
0·8	—555 387—343	0·8	—570 367—347
0·6	—552 402—296	0·6	—565 402—331 309—293
0·4	—549 433—270	0·4	—562 441——321——274
0·2	—544 455—248	0·2	—536 463————257
0·1	—539 481—223	0·1	——500————225

34. Anilinazo-2-naphtol-6·8-disulfosäure, $C_{16}H_{10}N_2S_2O_7Na_2$.

mm	0·452 g in 100 ccm H_2SO_4	mm	0·452 g in 100 ccm H_2O
1·0	—541	1·0	—541
0·8	—539 376—361 295—285	0·8	—539 382—355
0·6	—536 394—340 304—276	0·6	—536 406—344 302—274
0·4	—534 422——317——272	0·4	—533 433—329 313—267
0·2	—531 444————233	0·2	—527 455——320——225
0·1	—519 474————217	0·1	——491————219

35. Anilinazoresorcin, $C_{12}H_{10}N_2O_2$.

mm	0·214 g in 100 ccm H_2SO_4	mm	0·214 g in 100 ccm C_2H_6O
1·0	—549 347—251	1·0	—502 310—266
0·8	—541 356—234	0·8	—489 320—250
0·6	—536 365—230	0·6	—480 337—229
0·4	—531 376—221	0·4	—461 357—224
0·2	—511 413—212	0·2	——408——218
0·1	—483 446—204	0·1	————200

36. *o*-Toluidinazo-*α*-naphtol, $C_{17}H_{14}N_2O$.

mm	0·262 g in 100 ccm H_2SO_4	mm	0·262 g in 100 ccm C_2H_6O
1·0		1·0	—536 346—322
0·8	463—310	0·8	—534 354—315
0·6	477—254	0·6	—446 363—293
0·4	496—234	0·4	—427 383——275—248
0·2	524—219	0·2	——406——219
0·1	581—212	0·1	——208

37. *o*-Toluidinazo-*β*-naphtol, $C_{17}H_{14}N_2O$.

mm	0·262 g in 100 ccm H_2SO_4	mm	0·262 g in 100 ccm C_2H_6O
1·0		1·0	—557
0·8		0·8	—555 356—330
0·6		0·6	—552 367—326 298—274
0·4	438—313—262	0·4	—546 394——313——270
0·2	463——240	0·2	—536 449——239
0·1	—555 489——223	0·1	——515——232

38. *o*-Toluidinazo-*α*-naphtylamin, $C_{17}H_{15}N_3$.

mm	0·261 g in 100 ccm H_2SO_4	mm	0·262 g in 100 ccm C_2H_6O
1·0		1·0	
0·8	360—340	0·8	385—330
0·6	422—321 274—259	0·6	410—315
0·4	460——298——237	0·4	427—233
0·2	494——223	0·2	465—219
0·1	572——212	0·1	502—210

39. *o*-Toluidinazo-*β*-naphtylamin, $C_{17}H_{15}N_3$.

mm	0·261 g in 100 ccm H_2SO_4	mm	0·261 g in 100 ccm C_2H_6O
1·0	402—352	1·0	—520 391—328
0·8	410—350	0·8	—517 400—326
0·6	430—348	0·6	—514 410—324
0·4	500—463 446—346	0·4	—507 422—320
0·2	546——455——342 304—239	0·2	—492 449—317 288—250
0·1	575——323——216	0·1	——474——306——232

40. *o*-Toluidinazo-*β*-2-naphtol-6-sulfosäure, $C_{17}H_{13}N_2SO_4Na$.

mm	0·364 g in 100 ccm H_2SO_4	mm	0·364 g in 100 ccm H_2O
1·0	—569	1·0	—569 361—345
0·8	—568 373—343	0·8	—568 370—336
0·6	—567 406—322 301—282	0·6	—567 383—322
0·4	—559 422——311——266	0·4	—555 427——316—271
0·2	—555 449——236	0·2	—539 452——251
0·1	—552 470——221	0·1	——496——211

41. *o*-Toluidinazo-2-naphtol-3·6-disulfosäure, $C_{17}H_{12}N_2O_7Na_2$.

mm	0·466 g in 100 ccm H_2SO_4	mm	0·466 g in 100 ccm H_2O
1·0	—565 433—270	1·0	—562 432—323—275
0·8	—563 438—265	0·8	—556 443———271
0·6	—560 446—254	0·6	—552 449———266
0·4	—557 467—236	0·4	—539 470———246
0·2	—549 485—225	0·2	———503———219
0·1	—540 496—203	0·1	——————206

42. *o*-Toluidinazo-2-naphtol-6·8-disulfosäure, $C_{17}H_{12}N_2O_7Na_2$.

mm	0·466 g in 100 ccm H_2SO_4	mm	0·466 g in 100 ccm H_2O
1·0	—559	1·0	—552
0·8	—557 367—355 298—284	0·8	—547
0·6	—555 387—344 308—279	0·6	—541 385—354 298—274
0·4	—549 420———320———274	0·4	—536 430—344 308—270
0·2	—541 444——————235	0·2	—531 449———324———256
0·1	—536 463——————220	0·1	———491——————220

43. *o*-Toluidinazoresorcin, $C_{13}H_{12}N_2O_2$.

mm	0·228 g in 100 ccm H_2SO_4	mm	0·228 g in 100 ccm C_2H_6O
1·0	—546 357—234	1·0	—519 336—270
0·8	—541 363—232	0·8	—511 344—262
0·6	—539 376—225	0·6	—502 351—254
0·4	—536 387—219	0·4	—492 363—229
0·2	—516 422—213	0·2	—481 390—218
0·1	—485 449—206	0·1	———435———208

44. *p*-Toluidinazo-α-naphtol, $C_{17}H_{14}N_2O$.

mm	0·262 g in 100 ccm H_2SO_4	mm	0·262 g in 100 ccm C_2H_6O.
1·0		1·0	—562
0·8		0·8	—555
0·6		0·6	—549 335—327
0·4	467—311 289—251	0·4	—534 360—296
0·2	485———300———235	0·2	—422 385—245
0·1	502——————216	0·1	———402———218

45. *p*-Toluidinazo-β-naphtol, $C_{17}H_{14}N_2O_2$.

mm	0·262 g in 100 ccm H_2SO_4	mm	0·262 g in 100 ccm C_2H_6O
1·0	—575	1·0	—556
0·8	—572 366—344	0·8	—554
0·6	—567 394—317	0·6	—552 347—329
0·4	—563 430—273	0·4	—546 383—318 306—272
0·2	—557 449—238	0·2	—536 446———312———243
0·1	—555 467—223	0·1	———495——————234

46. *p*-Toluidinazo-*α*-naphtylamin, $C_{17}H_{15}N_3$.

mm	0·261 g in 100 ccm H_2SO_4	mm	0·261 g in 100 ccm C_2H_6O
1·0	341—297	1·0	414—383
0·8	349—293	0·8	432—373
0·6	362—248	0·6	446—322
0·4	449—240	0·4	461—233
0·2	—572 474—230	0·2	480—223
0·1	—557 498—221	0·1	498—209

47. *p*-Toluidinazo-*β*-naphtylamin, $C_{17}H_{15}N_3$.

mm	0·261 g in 100 ccm H_2SO_4	mm	0·261 g in 100 ccm C_2H_6O
1·0	401—353	1·0	—531 383—333
0·8	410—350	0·8	—526 398—330
0·6	433—347	0·6	—521 406—328
0·4	500—345	0·4	—516 418—323
0·2	531—342 307—242	0·2	—500 446—317 283—255
0·1	572——323——215	0·1	——473——305——240

48. *p*-Toluidinazo-*β*-2-naphtol-6-sulfosäure, $C_{17}H_{13}N_2SO_4Na$.

mm	0·364 g in 100 ccm H_2SO_4	mm	0·364 g in 100 ccm H_2O
1·0	—572	1·0	390—335
0·8	—571 360—338	0·8	—581 418—329 310—277
0·6	—569 373—295	0·6	—559 444——316——272
0·4	—567 420—271	0·4	—541 460——249
0·2	—562 446—233	0·2	——498——220
0·1	—555 463—223	0·1	——207

49. *p*-Toluidinazo-*β*-2-naphtol-3·6-disulfosäure, $C_{17}H_{12}N_2S_2O_7Na_2$.

mm	0·466 g in 100 ccm H_2SO_4	mm	0·466 g in 100 ccm H_2O
1·0	—569 387—313	1·0	—579 373—355
0·8	—568 406—289	0·8	—573 398—333 310—298
0·6	—567 438—273	0·6	—567 433——322——273
0·4	—565 449—267	0·4	—552 452——265
0·2	—559 470—234	0·2	—531 473——232
0·1	—550 487—216	0·1	——500——213

50. *p*-Toluidinazo-*β*-2-naphtol-6·8-disulfosäure, $C_{17}H_{12}N_2S_2O_7Na_2$.

mm	0·466 g in 100 ccm H_2SO_4	mm	0·466 g in 100 ccm H_2O
1·0	—562	1·0	—555
0·8	—559 385—285	0·8	—551 376—362
0·6	—557 410—281	0·6	—546 402—337 302—274
0·4	—552 427—273	0·4	—539 435——323——261
0·2	—546 446—231	0·2	—531 457——233
0·1	—536 470—219	0·1	——497——215

51. *p*-Toluidinazoresorcin, $C_{13}H_{12}N_2O_2$.

mm	0·228 g in 100 ccm H_2SO_4
1·0	—536 352—262
0·8	—534 361—243
0·6	—530 381—233
0·4	—524 400—230
0·2	—516 418—217
0·1	—494 443—205

mm	0·228 g in 100 ccm C_2H_6O
1·0	—498 327—269
0·8	—492 335—259
0·6	—489 343—231
0·4	—474 361—222
0·2	———427———217
0·1	———————205

52. Anilin, C_6H_7N.

mm	0·093 g in 20 ccm C_2H_6O
1·0	—305 262—258
0·8	—303 266—257
0·6	—299 272—255
0·4	—292 278—254
0·2	———285———250
0·1	———————243

53. Dimethylanilin, $C_8H_{11}N$.

mm	0·121 g in 20 ccm C_2H_6O
1·0	—318
0·8	—316
0·6	—314
0·4	—312 285—271
0·2	———298———269
0·1	———————264

54. *o*-Toluidin, C_7H_9N.

mm	0·107 g in 20 ccm C_2H_6O
1·0	—306 262—258
0·8	—303 265—255
0·6	—298 268—253
0·4	—295 277—251
0·2	———285———247
0·1	———————240

55. *p*-Toluidin, C_7H_9N.

mm	0·107 g in 20 ccm C_2H_6O
1·0	—311 270—261
0·8	—308 274—259
0·6	—304 278—257
0·4	—296 283—255
0·2	———291———251
0·1	———————245

56. Xylidin, $C_8H_{11}N$.

mm	0·121 g in 20 ccm C_2H_6O
1·0	—308 265—259
0·8	—306 269—257
0·6	—302 274—255
0·4	—298 278—252
0·2	———287———248
0·1	———————241

57. Cumidin, $C_9H_{13}N$.

mm	0·135 g in 20 ccm C_2H_6O
1·0	—310 265—258
0·8	—307 269—257
0·6	—304 274—254
0·4	—298 278—250
0·2	———288———247
0·1	———————240

58. *α*-Naphtol, $C_{10}H_8O$.

mm	0·144 g in 50 ccm C_2H_6O
1·0	—328 262—245
0·8	—326 265—244
0·6	—325 269—243
0·4	—320 277—242
0·2	———297———239
0·1	———————236

59. *β*-Naphtol, $C_{10}H_8O$.

mm	0·144 g in 50 ccm C_2H_6O
1·0	—339 309—290
0·8	—336 315—289 250—247
0·6	—332 319—288 260—243
0·4	———326——————274———241
0·2	——————————————236
0·1	——————————————230

60. α-Naphtylamin, $C_{10}H_9N$.

mm	0·143 g in 150 ccm C_2H_6O
1·0	—351 277—258
0·8	—348 280—257
0·6	—344 287—256
0·4	—340 294—255
0·2	——317——251
0·1	————245

61. β-Naphtylamin, $C_{10}H_9N$.

mm	0·143 g in 50 ccm C_2H_6O
1·0	—360 326—301
0·8	—359 378—300
0·6	—352 334—299
0·4	——343——296 267—254
0·2	————281——252
0·1	————248

62. β-Naphtoldisulfosäure 2·3·6, $C_{10}H_6S_2O_7Na_2$.

mm	0·348 g in 50 ccm H_2O
1·0	—344 325—302
0·8	—340 328—299
0·6	——332——297 258—253
0·4	————278——251
0·2	————248
0·1	————245

63. β-Naphtoldisulfosäure 2·6·8, $C_{10}H_6S_2O_7Na_2$.

mm	0·348 g in 50 ccm H_2O
1·0	—346
0·8	—343 265—255
0·6	—341 325—311 273—253
0·4	——335——301 278—251
0·2	————290——250
0·1	————246

Leider war es bei der grossen Anzahl der untersuchten Körper nicht möglich, sämtliche photographische Absorptionsaufnahmen direkt zum Abdruck zu bringen. Als Ersatz wurden deshalb von jeder Platte zwei Streifen, die die Durchlässigkeit verschieden dicker Schichten bei konstanter Konzentration zeigen, mittels einer einfachen Vergrösserungsvorrichtung untereinander auf eine grössere Platte aufgenommen. Zur Orientierung dient eine auf Grund der Wellenlängen der Linien der als Vergleichsspektrum benutzten Ederschen Legierung gezeichnete Wellenlängenskala (Tafel I und II).

Ferner wurden die in den Tabellen enthaltenen Resultate graphisch dargestellt, indem die Schichtdicken als Ordinaten und die Wellenlängen als Abszissen aufgetragen wurden. Die so erhaltenen Grenzkurven des absorbierten und durchgelassenen Lichtes lassen den Absorptionsverlauf in anschaulicher Weise erkennen (Tafel III—V).

Man sieht, dass fast sämtliche untersuchte Körper im Ultraviolett Absorptionsbanden besitzen, wenn auch im allgemeinen bei den Farbstoffen die Intensität und Breite dieser Banden geringer ist als im sichtbaren Spektrum. Ferner zeigen sich auch im Ultraviolett charakteristische Unterschiede zwischen der Absorption der einzelnen Farbstoffgruppen, während innerhalb dieser Gruppen der ganze Absorptionscharakter durchweg erhalten bleibt, und die Konstitutionsdifferenzen sich nur durch mehr oder minder grosse Verschiebung der Absorptionsbanden geltend machen.

Die Diamidoderivate des Triphenylmethans zeigen drei ausgeprägte Absorptionsstreifen, deren Maxima im Orange, im Violett und im Ultraviolett zwischen $\lambda = 305\,\mu\mu$ und $\lambda = 315\,\mu\mu$ liegen. Durch Einführung der dritten Amidogruppe wird das ganze Absorptionsspektrum in das Ultraviolett verschoben, zugleich verschwindet der Streif im Violett. Dafür tritt bei den meisten roten und violetten Farbstoffen dieser Gruppe im Gelbgrün Zweistreifung auf, und im Ultraviolett erscheint zwischen $\lambda = 250\,\mu\mu$ und $\lambda = 240\,\mu\mu$ ein Nebenstreif von geringerer Breite. Die Phtaleïne besitzen im Ultraviolett zwei wenig intensive Streifen, von denen in einigen Fällen der eine fast oder ganz verschwindet. Die Rosolsäure, ein Trioxyderivat des Triphenylmethans, absorbiert verhältnismässig wenig ultraviolette Strahlen. Ein Milligrammmolekül gelöst in 100 ccm Alkohol lässt bei einer Schichtdicke von 1 mm ausser Rot und Gelb das Violett und Ultraviolett bis beiläufig $\lambda = 285\,\mu\mu$ durch. Es wird also ähnlich dem von Wood untersuchten Nitrosodimethylanilin in Kombination mit einem stark gefärbten Kobaltglase ein Lichtfilter darstellen, das, für sichtbare Strahlen fast undurchlässig, eine grosse Transparenz im Ultraviolett besitzt. Bei einer alkoholischen Lösung der Rosolsäure ist dieser Transparenzbereich etwas kleiner. Während die meisten Azofarbstoffe das Ultraviolett verhältnismässig stark absorbieren, erstreckt sich bei den mit Resorcin kombinierten Farbstoffen der Transparenzbereich noch weiter in das Ultraviolett als bei der Rosolsäure. Ein Milligrammmolekül Anilinazoresorcin gelöst in 100 ccm konzentrierter Schwefelsäure liess in 1 mm dicker Schicht die ultravioletten Strahlen durch von $\lambda = 347\,\mu\mu$ bis $\lambda = 251\,\mu\mu$, von den sichtbaren nur die roten und gelben. Die entsprechenden Alkohol- und Wasserlösungen sind etwas weniger ultraviolettdurchlässig.

Die vom Anilin, *o*-Toluidin und *p*-Toluidin abgeleiteten Farbstoffe mit sonst gleichen Komponenten zeigen nur sehr geringe Unterschiede im ultravioletten Absorptionsspektrum, da die Einführung neuer Methylgruppen in den Anilinrest nur einen geringen Einfluss auf die Verschiebung der Absorptionsbanden ausübt. Auch ist dieser Einfluss in vielen Fällen überhaupt nicht zu konstatieren, da viele Azofarbstoffe nur sehr wenig intensive oder überhaupt keine Absorptionsbanden besitzen. Es ist deshalb in folgendem zusammenfassend der Rest des Anilins, des *o*-Toluidins und des *p*-Toluidins mit R bezeichnet.

Die Substitutionen im Naphtalinrest dagegen lassen einen weit grössern Einfluss auf die Änderung des Absorptionsverlaufes im Ultraviolett erkennen, und zwar spielt hier besonders die Stellung der einzelnen Gruppen eine Rolle. Charakteristische Beispiele dafür sind die

Absorptionsspektren der isomeren Farbstoffe *R*-azo-α-naphtol und *R*-azo-β-naphtol, ebenso *R*-azo-α-naphtylamin und *R*-azo-β-naphtylamin. Die Azofarbstoffe wurden zunächst in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, da diese ein einheitliches Lösungsmittel für alle Farbstoffe dieser Gruppe darstellt, und die Resultate der Arbeiten von Vogel und Grebe sich auch auf Schwefelsäurelösungen beziehen. Wie schon erwähnt, wurden dann später auch die Alkohol- und Wasserlösungen der betreffenden Farbstoffe untersucht, da einmal hier die Absorptionsbanden im Ultraviolett deutlicher hervortraten, dann aber auch, um festzustellen, ob bei Anwendung von konzentrierter Schwefelsäure als Lösungsmittel die Farbstoffe noch in einfachen Lösungen vorlägen. Der Einfluss des Lösungsmittels auf die Absorption kann zunächst rein physikalischer Natur sein, es werden dann, sofern das Kundtsche Gesetz gültig ist, bei Erhaltung des Absorptionscharakters die Banden bei den stärker brechenden Lösungsmitteln nach Rot verschoben. Es kann aber auch durch das Lösungsmittel die molekulare Konstitution des gelösten Körpers chemisch geändert werden, was sich jedenfalls in einer Änderung des ganzen Charakters der Absorption geltend machen wird. Ein Vergleich der Schwefelsäure- mit den Alkohol- und Wasserlösungen lässt nun folgendes erkennen. Während die sulfosauren Azofarbstoffe in beiden Lösungsmitteln einen ganz ähnlichen Absorptionsverlauf zeigen, ändert sich bei den andern Azofarbstoffen der Charakter der Absorption sehr stark mit dem Lösungsmittel, man muss also annehmen, dass hier unter dem Einfluss der konzentrierten Schwefelsäure molekulare Umlagerungen im Farbstoffmolekül stattfinden. Wahrscheinlich macht sich hier der basische Charakter der Azogruppe der konzentrierten Schwefelsäure gegenüber geltend, sofern dieses nicht durch die Anwesenheit von Sulfogruppen im Farbstoffmolekül verhindert wird. Hieraus geht hervor, dass z. B. die Resultate von Grebe, der anscheinend in allen Fällen einfache Lösungen voraussetzte, nur so weit ohne weiteres richtig sind, als sie sich auf die Schwefelsäurelösungen von sulfosauren Azofarbstoffen beziehen.

Erwähnt wurden schon die Untersuchungen von Magini über die Beziehung zwischen doppelter chemischer Bindung organischer Körper und ihre Transparenz für ultraviolettes Licht. Er verglich Körper ähnlicher Konstitution miteinander, von denen die einen doppelt gebundene Kohlenstoffatome besassen, während bei den andern nur einfache Bindungen bestanden. Es liegt nun die Annahme nahe, dass die Absorption im Ultraviolett auch mit der Anzahl der doppelten Bindungen wächst. Danach müssten also die einfachen Benzolderivate grössere

Transparenz zeigen als die Derivate des Naphtalins, und diese wiederum im Ultraviolett geringer absorbieren, als die Azofarbstoffe, bei denen wahrscheinlich auch durch die doppelte Bindung der chromophoren Gruppe —*N*=*N*— die Absorption verstärkt wird. Die Richtigkeit dieser Annahme hat sich in vorliegender Arbeit durchaus bestätigt. Die Azofarbstoffe zeigten bei einer molekularen Konzentration 1:100 fast alle kräftige Absorption im Ultraviolett; am geringsten ist diese beim *R*-azo-resorcin, welches auch die wenigsten doppelten Bindungen besitzt. Die farblosen Komponenten der Azofarbstoffe liessen bei gleicher molekularer Konzentration und den gleichen Schichtdicken nur eine ganz schwache Absorption erkennen. Diese zeigte sich erst deutlich bei den Naphtolen, Naphtylaminen und ihren Sulfosäuren bei einer molekularen Konzentration 1:50, beim Anilin und seinen Homologen bei einer molekularen Konzentration 1:20.

Die aus den Triphenylmethanfarbstoffen durch Wasserstoffaddition erhaltenen farblosen Farbbasen sind alle unsichtbar gefärbte Körper mit kräftigen Absorptionsbanden im Ultraviolett. Setzt man dieselben dem Lichte aus, so werden sie wieder zu den Farbstoffen oxydiert. Nun ist erwiesen, dass auf einen Körper nur diejenigen Lichtstrahlen chemisch wirken, die von demselben absorbiert werden. Es werden mithin diese Farbbasen jedenfalls unter dem Einfluss der ultravioletten Strahlen in Farbstoffe übergeführt. Werden diese nun weiter dem Lichte ausgesetzt, so verschwindet die Farbe wieder mehr oder weniger schnell, und zwar, nach Untersuchungen von Gros[1]) nicht, wie man bisher vielfach annahm, infolge von Reduktion, sondern infolge weiterer Oxydation. Die Farbstoffe zeigen im Ultraviolett die Absorption ihrer Farbbasen im verstärkten Masse. Man muss also annehmen und könnte durch Belichtung unter geeigneten Lichtfiltern auch nachweisen, dass das Bleichen der Farbstoffe jedenfalls von der Absorption ultravioletter Strahlen abhängig ist.

Es ist jedoch im allgemeinen nicht möglich, aus der Grösse dieser Absorption einen Schluss auf die Lichtechtheit eines Farbstoffs zu ziehen. Ebenso wie zwischen Absorption und Zusammensetzung eines Farbstoffs Gesetzmässigkeiten bestehen, hängt, wie E. Vogel[2]) am Fluoresceïn und dessen substituierten Derivaten gezeigt hat, die Lichtechtheit ab von der molekularen Konstitution. Die von den Farbwerken herausgegebenen Lichtechtheitstabellen sind nicht ohne weiteres zu Ver-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **37,** 157 (1901).

[2]) Wied. Ann. **43,** 449 (1891)

gleichen zu gebrauchen, da die angegebenen Werte sich auf die Lichtechtheit der gefärbten Zeuge beziehen, und die Farbstoffe nach dem Färbeprozess besonders bei der Anwendung von Beizen jedenfalls nicht mehr in der ursprünglichen Form vorliegen. Es wurde deshalb gewöhnliches Filtrierpapier mit den Farbstofflösungen gefärbt und nach dem Trocknen der eine Teil dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt, der andere im Dunkeln aufbewahrt. Bei täglichem Vergleich zeigte sich nun, dass durchaus nicht immer die Farbstoffe am schnellsten verblichen, die die stärkste Absorption im Ultraviolett besassen.

Am deutlichsten trat dieses bei den Azofarbstoffen hervor. Während *R*-azo-*α*-naphtol und *R*-azo-*α*-naphtylamin schon nach viertägiger Belichtung durch die Sonne stark gebleicht waren, zeigte *R*-azo-*β*-naphtol nach dieser Zeit nur eine mässige Farbenänderung, trotzdem bei diesem die Absorption im Ultraviolett grösser ist, als bei den zuerst angeführten Farbstoffen. Nach zehntägiger Belichtung war auch *R*-azo-*β*-naphtol stark verblichen und *R*-azo-*β*-2·naphtol-6.sulfosäure und *R*-azo-*β*-2-naphtol-3.6.disulfosäure mässig verändert, während *R*-azo-2-naphtol-6·8-disulfosäure nach fünfzehntägiger Belichtung noch keine Farbenänderung erkennen liess. Dabei besitzen die drei sulfosauren Farbstoffe eine sehr ähnliche Absorption im Ultraviolett. Es ist hier also die Lichtechtheit jedenfalls abhängig vom Vorhandensein und der Stellung der Sulfogruppen.

Unter den Triphenylmethanfarbstoffen ist bei den Phtaleïnen die Absorption ultravioletter Strahlen am grössten. Sie bleichen auch in der Tat an der Sonne am schnellsten. Aus den Untersuchungen Vogels über die Lichtechtheit der Eosinfarbstoffe ergab sich folgende Reihenfolge, den lichtechtesten Farbstoff vorangestellt:

Fluoresceïn, Eosin, Phloxin, Phloxin *P*, Rose bengale, Erythrosin. Beim Fluoresceïn ist auch die Absorption am kleinsten; bei den andern war jedoch ein Unterschied schwer festzustellen.

Von allen untersuchten Farbstoffen besitzt Viktoriablau *B* die grösste, Rosolsäure die kleinste Absorption im Ultraviolett. Während nun Viktoriablau *B* auch am schnellsten verblich, war die Rosolsäure bei weitem nicht so lichtecht, wie ihre geringe Absorption im brechbarsten Teile des Spektrums erwarten liess.

Die Resultate dieser Arbeit seien nun noch einmal kurz zusammengefasst:

1. Die organischen Farbstoffe besitzen auch im Ultraviolett Absorptionsbanden, deren Zahl und Charakter innerhalb der einzelnen Farbstoffgruppen erhalten bleibt. Es ist also in vielen Fällen möglich,

an der Hand photographischer Absorptionsaufnahmen die Gruppe eines Farbstoffs zu bestimmen.

2. Die untersuchten farblosen Basen und Komponenten der Farbstoffe sind alle unsichtbar gefärbte Körper mit intensiven Absorptionsbanden im Ultraviolett.

3. Der Absorptionscharakter vieler Azofarbstoffe bleibt beim Lösen in konzentrierter Schwefelsäure nicht erhalten; man muss also annehmen, dass im Farbstoffmolekül chemische Umlagerungen stattfinden.

4. Die Transparenz organischer Körper für ultraviolette Strahlen ist abhängig von dem Bestehen und der Anzahl der doppelten chemischen Bindungen innerhalb des Moleküls.

5. Die Lichtechtheit organischer Farbstoffe ist jedenfalls abhängig von der Absorption ultravioletter Strahlen, jedoch kann die Grösse dieser Absorption nur bei Farbstoffen ähnlicher molekularer Konstitution als Massstab der Lichtechtheit dienen.

Zum Schluss ist es mir eine angenehme Pflicht, Herrn Geh. Hofrat Professor Dr. Winkelmann und Herrn Professor Dr. Straubel für die Anregung zu dieser Arbeit herzlichst zu danken. Auch Herrn Professor Dr. Vongerichten bin ich zu Dank verpflichtet für das fördernde Interesse, das er meinen Untersuchungen entgegengebracht hat.

Vita.

Ich, Paul Edmund Krüss, bin geboren am 5. September 1880 als Sohn des Physikers und Fabrikanten Dr. phil. A. H. Krüss in Hamburg. Daselbst besuchte ich das Realgymnasium des Johanneums, das ich im Herbst 1899 mit dem Zeugnis der Reife verliess. Bis zum Oktober des nächsten Jahres arbeitete ich als Volontär in der Werkstätte für mathematische und geodätische Instrumente der Firma Dennert & Pape in Altona und besuchte dann die Technische Hochschule München und die Universitäten Göttingen und Jena, um Physik, Chemie und Mathematik zu studieren. In Jena war ich vom August 1903 bis Oktober 1904 Assistent am physikalischen Institut.

Druck von Pöschel & Trepte in Leipzig.

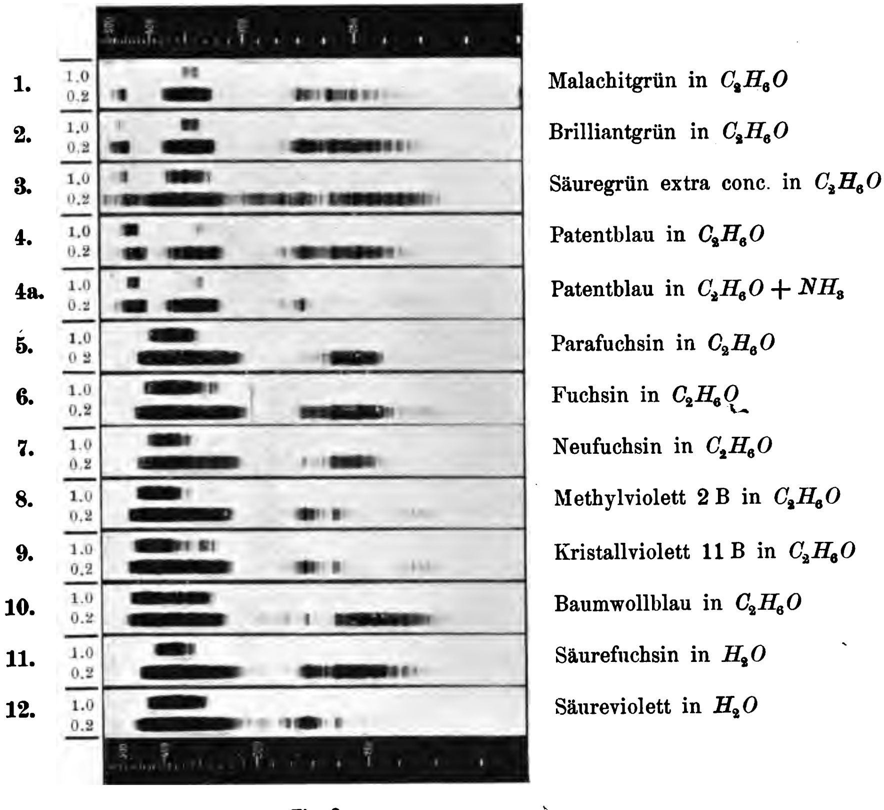

1. 1.0 0.2 Malachitgrün in C_2H_6O
2. 1.0 0.2 Brilliantgrün in C_2H_6O
3. 1.0 0.2 Säuregrün extra conc. in C_2H_6O
4. 1.0 0.2 Patentblau in C_2H_6O
4a. 1.0 0.2 Patentblau in $C_2H_6O + NH_3$
Diamidoderivate
5. 1.0 0.2 Parafuchsin in C_2H_6O
6. 1.0 0.2 Fuchsin in C_2H_6O
7. 1.0 0.2 Neufuchsin in C_2H_6O
8. 1.0 0.2 Methylviolett 2 B in C_2H_6O
9. 1.0 0.2 Kristallviolett 11 B in C_2H_6O
10. 1.0 0.2 Baumwollblau in C_2H_6O
11. 1.0 0.2 Säurefuchsin in H_2O
12. 1.0 0.2 Säureviolett in H_2O
Triamidoderivate



Fig. 2.

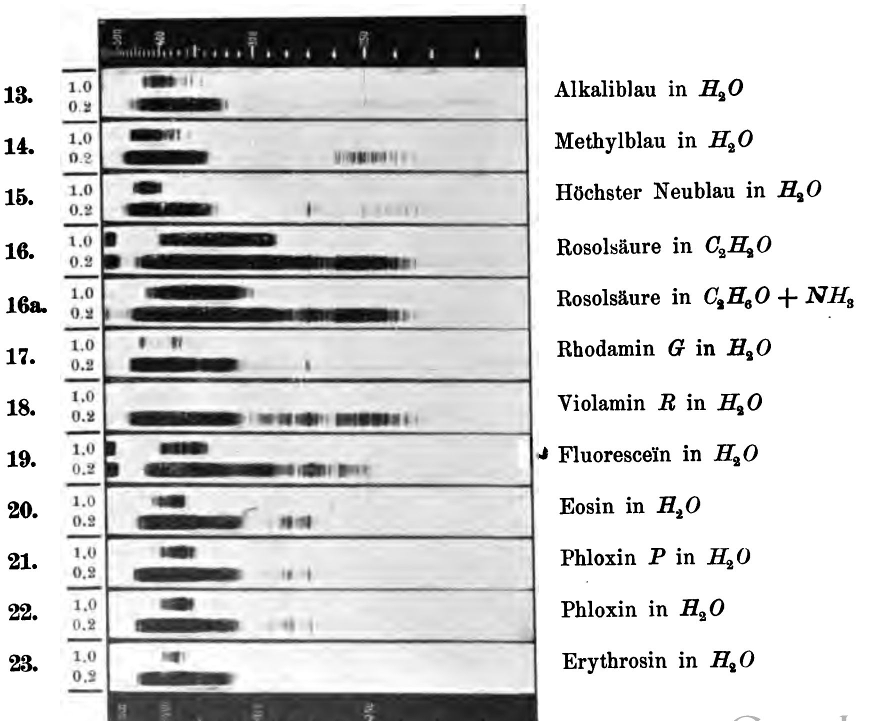
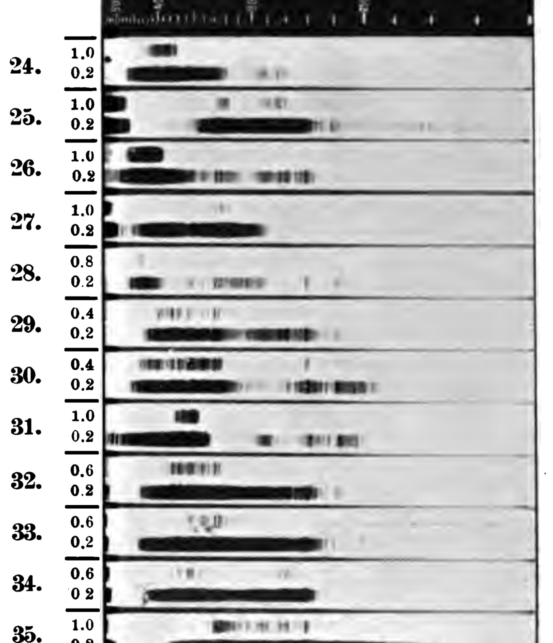

13. 1.0 0.2 Alkaliblau in H_2O
14. 1.0 0.2 Methylblau in H_2O
15. 1.0 0.2 Höchster Neublau in H_2O
16. 1.0 0.2 Rosolsäure in C_2H_6O
16a. 1.0 0.2 Rosolsäure in $C_2H_6O + NH_3$
Hydroxylderivat
17. 1.0 0.2 Rhodamin *G* in H_2O
18. 1.0 0.2 Violamin *R* in H_2O
19. 1.0 0.2 Fluoresceïn in H_2O
20. 1.0 0.2 Eosin in H_2O
21. 1.0 0.2 Phloxin *P* in H_2O
22. 1.0 0.2 Phloxin in H_2O
23. 1.0 0.2 Erythrosin in H_2O
Phtaleïne

Fig. 3.

Konstante molekulare Konzentration:
No. 1—35: 1 mg Mol in 100 ccm
No. 52—57: 1 mg Mol in 20 ccm
No. 57—63: 1 mg Mol in 50 ccm
Schichtdicken in mm, Wellenlängen in $\mu\mu$.

Fig. 1.





Rose bengale in H_2O

Auramin in C_2H_6O { Diphenylmethanfarbstoff

Viktoriablau B in C_2H_6O } Diphenylnaphtylmethanfarbstoff

Phosphin in C_2H_6O } Acridinfarbstoff

Azofarbstoffe aus Anilin:

Anilin-azo-α-naphtol in H_2SO_4

Anilin-azo-β-naphtol in H_2SO_4

Anilin-azo-α-naphtylamin in H_2SO_4

Anilin-azo-β-naphtylamin in H_2SO_4

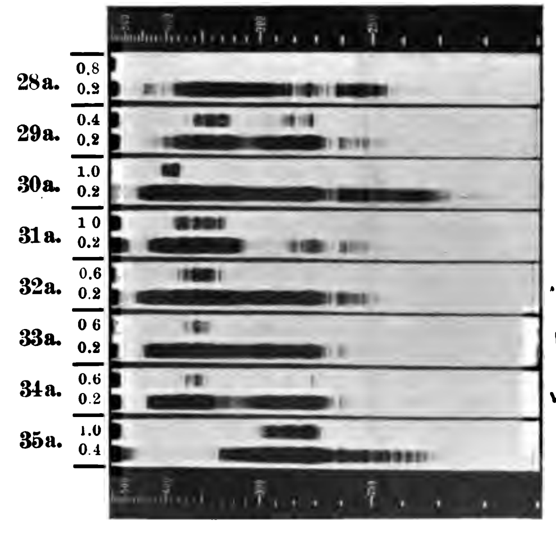
Anilin-azo-β-2-naphtol-6-sulfosäure in H_2SO_4

Anilin-azo-β-2-naphtol-3·6-disulfosäure in H_2SO_4

Anilin-azo-β-2-naphtol-6·8-disulfosäure in H_2SO_4

Anilin-azo-resorcin in H_2SO_4

Fig. 4.



Azofarbstoffe aus Anilin:

Anilin-azo-α-naphtol in C_2H_6O

Anilin-azo-β-naphtol in C_2H_6O

Anilin-azo-α-naphtylamin in C_2H_6O

Anilin-azo-β-naphtylamin in C_2H_6O

Anilin-azo-β-2-naphtol-6-sulfosäure in H_2O

Anilin-azo-β-2-naphtol-3·6-disulfosäure in H_2O

Anilin-azo-β-2-naphtol-6·8-disulfosäure in H_2O

Anilin-azo-resorcin in C_2H_6O

Fig. 5.

Engelmann in Leipzig.

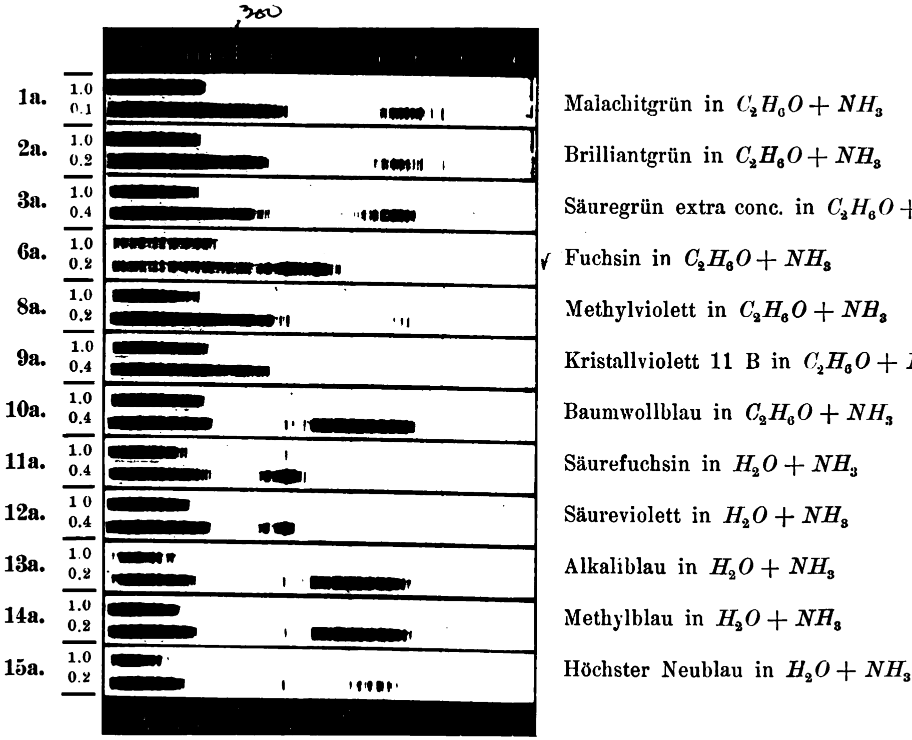


Fig. 6.

52. 1.0 0.4 Anilin in C_2H_6O
53. 1.0 0.4 Dimethylanilin in C_2H_6O
54. 1.0 0 4 o-Toluidin in C_2H_6O
55. 1.0 0.4 p-Toluidin in C_2H_6O
56. 1.0 0.4 Xylidin in C_2H_6O
57. 1.0 0.4 Cumidin in C_2H_6O
58. 1.0 0.4 α-Naphtol in C_2H_6O
59. 1.0 0 4 β-Naphtol in C_2H_6O
60. 1.0 0.4 α-Naphtylamin in C_2H_6O
61. 1.0 0.4 β-Naphtylamin in C_2H_6O
62. 1 0 0.4 β-2-Naphtol-3·6-disulfosäure in H_2O
63. 1.0 0.4 β-2-Naphtol-6·8-disulfosäure in H_2O

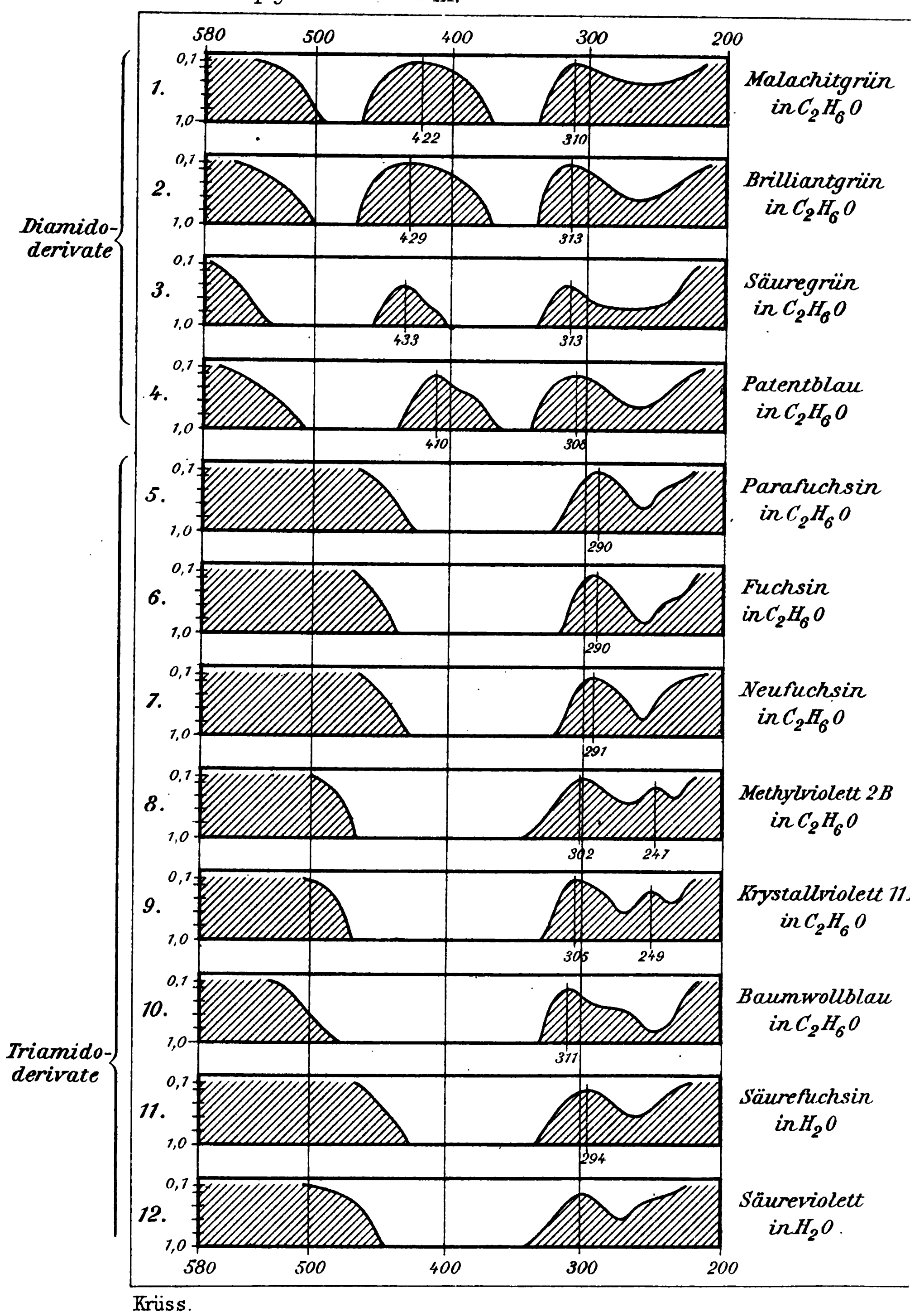
Componente der Azofarbstoffe

Fig. 7.

Verlag von Wilhelm Engelmann in Leipzig.

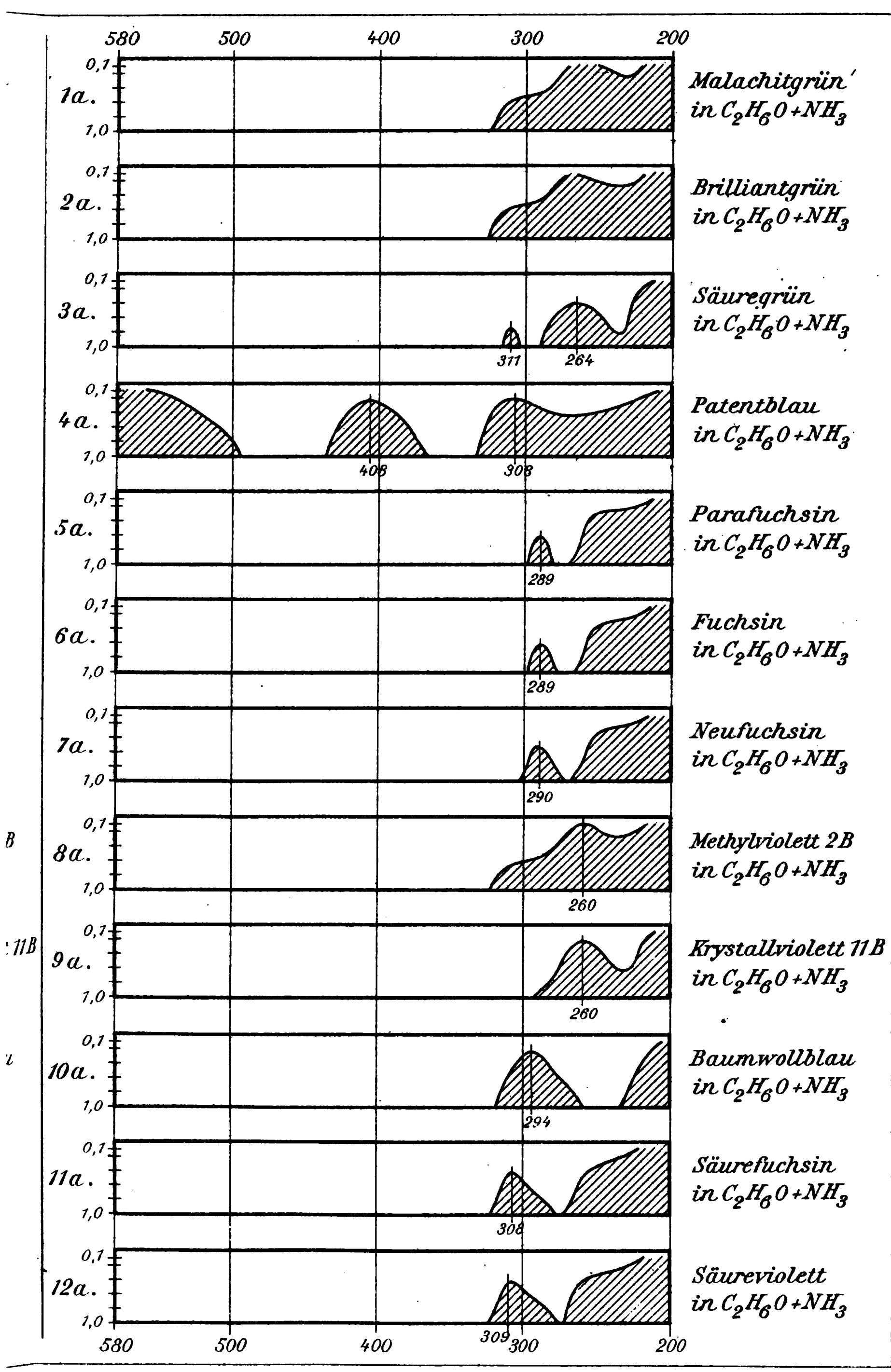






Krüss.

Verlag von Wilhelm

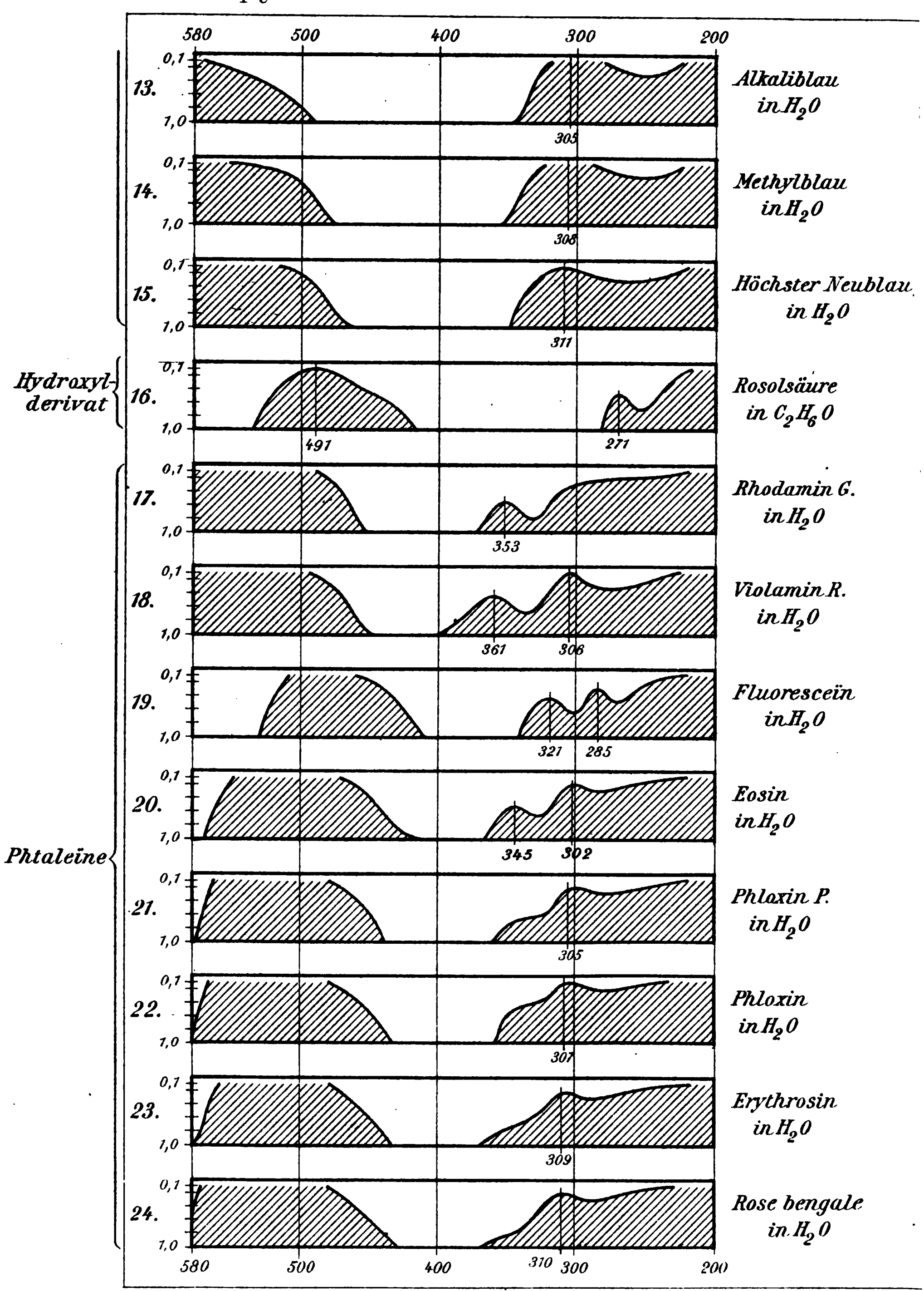


Lith. Anst. Julius Klinkhardt, Leipzig.

helm Engelmann in Leipzig.

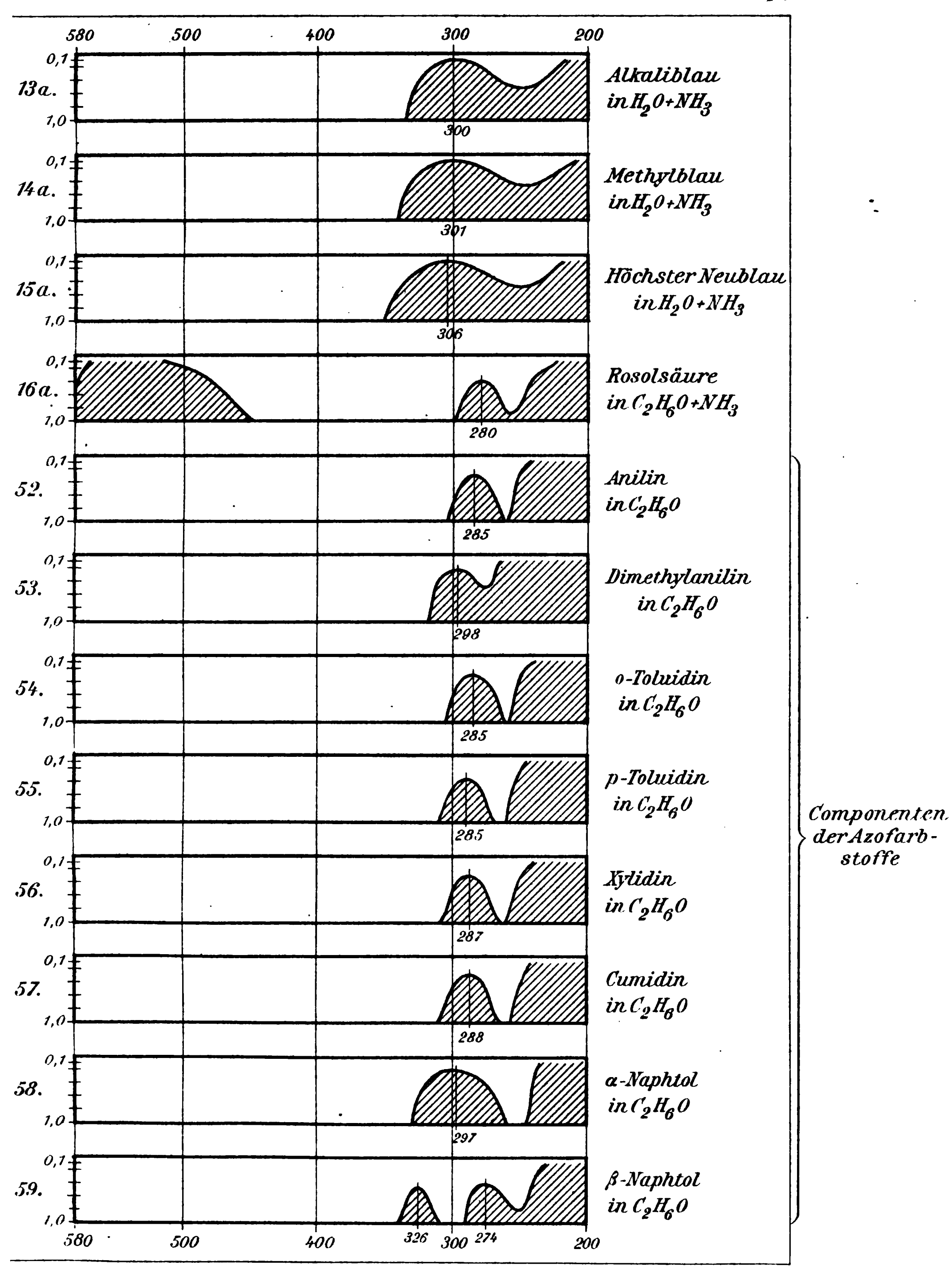

VERSITY
OF
ALIFORNIA


LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY
OF
CALIFORNIA



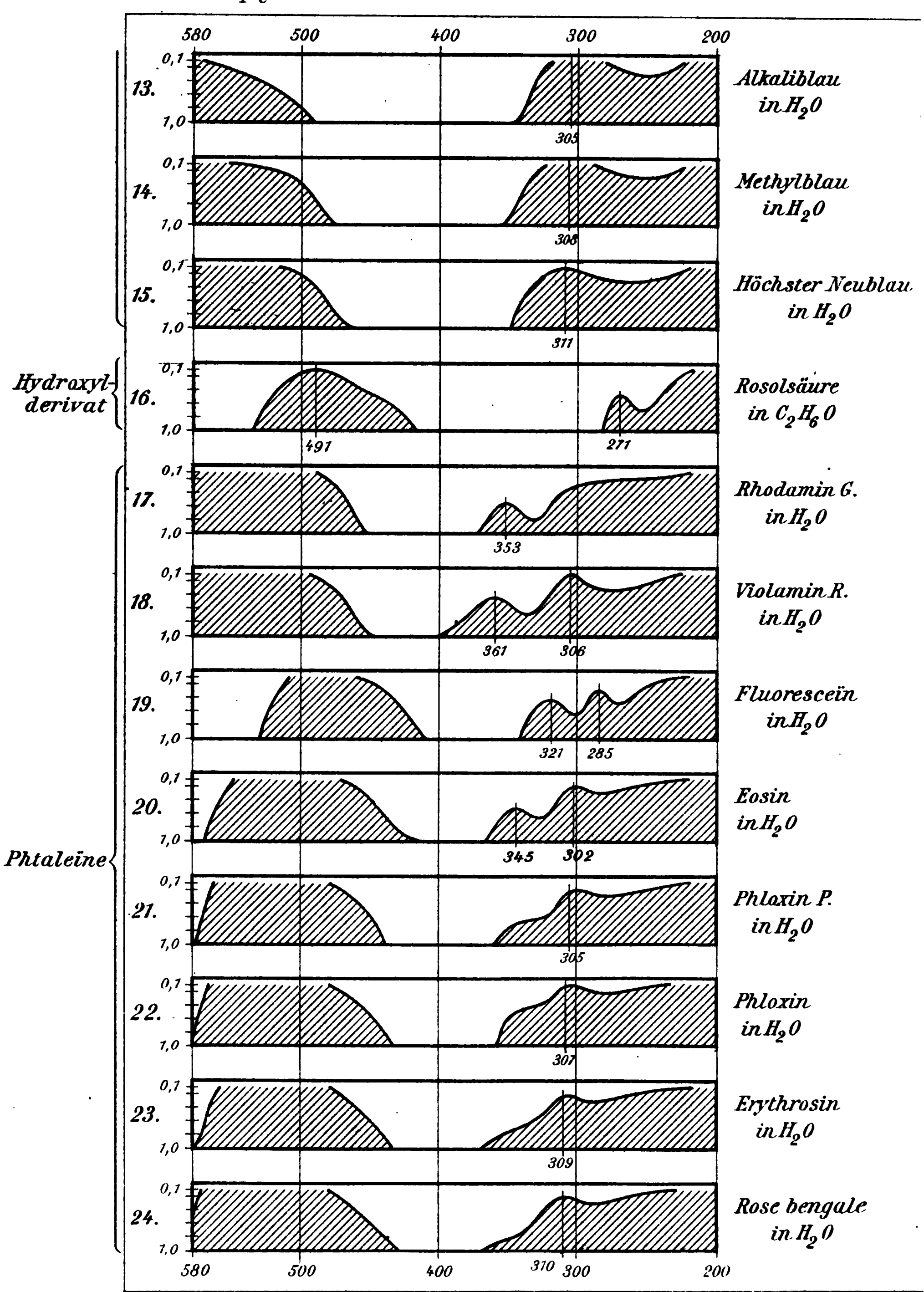
Krüss.

Verlag von Wilhelm E



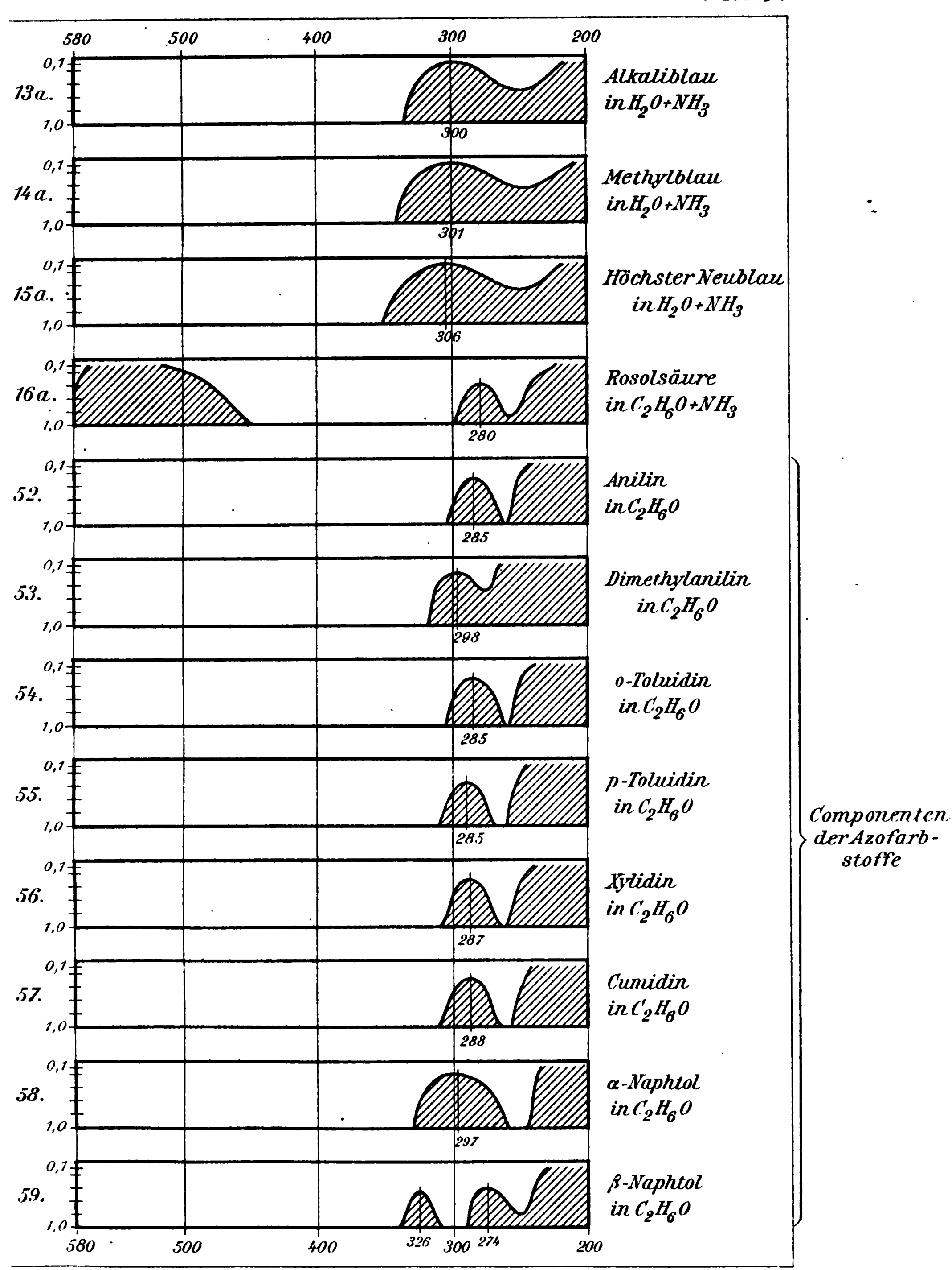
Lith. Anst. Julius Klinkhardt, Leipzig.

...gelmann in Leipzig.



Krüss.

Verlag von Wilhelm E



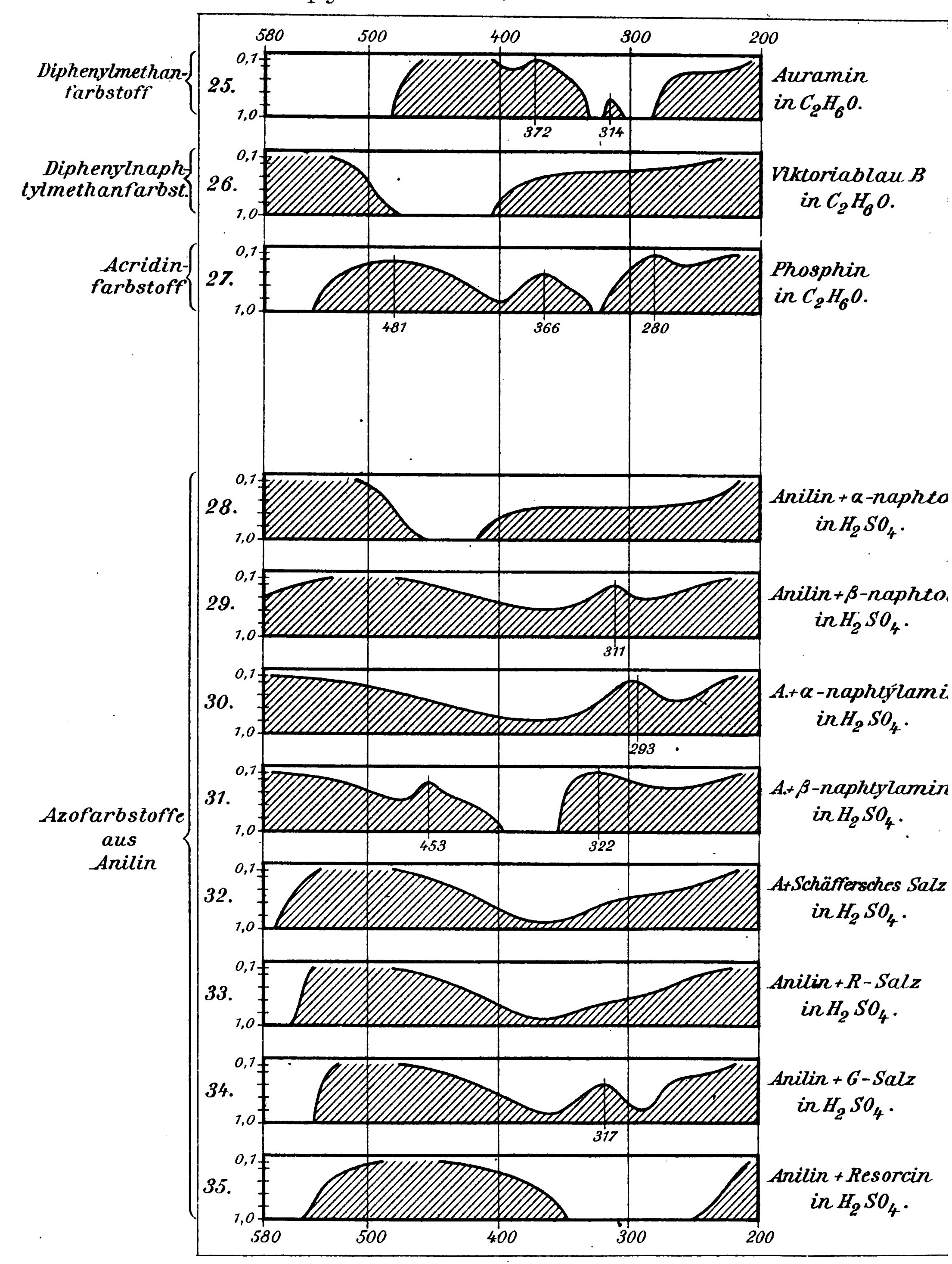
Lith. Anst. Julius Klinkhardt, Leipzig.

ıgelmann in Leipzig.

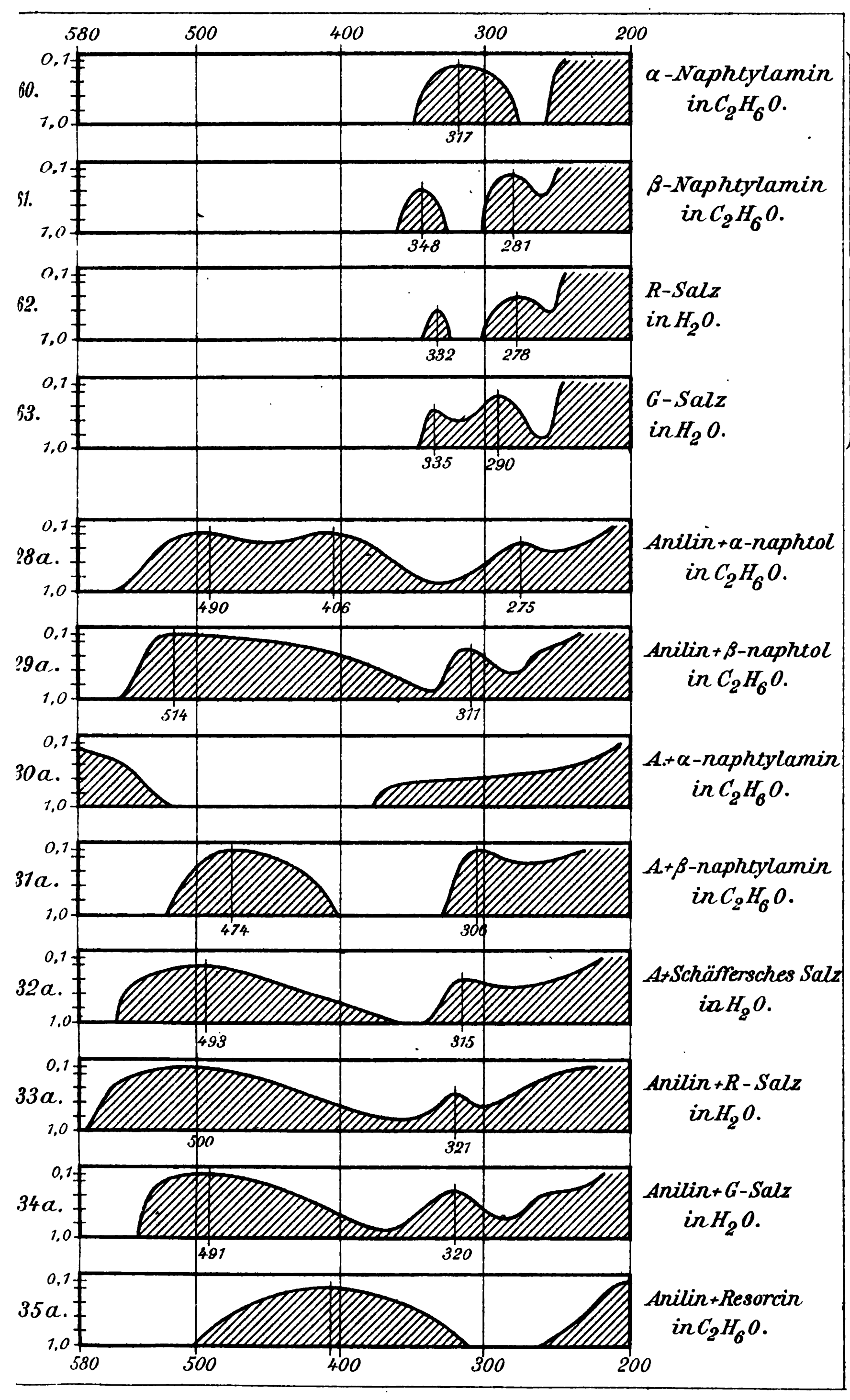


LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY
OF
CALIFORNIA


LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY
OF
CALIFORNIA


580
500
400
300
200
0,1
1,0
Diphenylmethan-farbstoff
25.
Auramin in C_2H_6O.
372
314
Diphenylnaphtylmethanfarbst.
26.
Viktoriablau B in C_2H_6O.
Acridin-farbstoff
27.
Phosphin in C_2H_6O.
481
366
280
Azofarbstoffe aus Anilin
28.
Anilin + α-naphto
in H_2SO_4.
29.
Anilin + β-naphto
in H_2SO_4.
311
30.
A. + α-naphtylami
in H_2SO_4.
293
31.
A. + β-naphtylamin
in H_2SO_4.
453
322
32.
A. + Schäffersches Salz
in H_2SO_4.
33.
Anilin + R-Salz
in H_2SO_4.
34.
Anilin + G-Salz
in H_2SO_4.
317
35.
Anilin + Resorcin
in H_2SO_4.

Krüss.



α-Naphtylamin in C_2H_6O.

β-Naphtylamin in C_2H_6O.

R-Salz in H_2O.

G-Salz in H_2O.

Componenten der Azofarbstoffe

Anilin + α-naphtol in C_2H_6O.

Anilin + β-naphtol in C_2H_6O.

A. + α-naphtylamin in C_2H_6O.

A. + β-naphtylamin in C_2H_6O.

A + Schäffersches Salz in H_2O.

Anilin + R-Salz in H_2O.

Anilin + G-Salz in H_2O.

Anilin + Resorcin in C_2H_6O.

Lith. Anst. Julius Klinkhardt, Leipzig.

...elmann in Leipzig.




YC 11157
QC437
K7
162707
Krüss
Digitized by Google

